Studien an o-Arylendioxysilolen: Darstellungsmethoden; thermodynamische und kinetische Untersuchungen von Dimerisierungsreaktionen

Jochen Klein

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0013

Studien an o-Arylendioxysilolen: Darstellungsmethoden; thermodynamische und kinetische Untersuchungen von Dimerisierungsreaktionen

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Jochen Klein
aus
Hagen

MÜNCHEN
1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Nagorsen

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 2. 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS– UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1975 bis Oktober 1978 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß. Ihm möchte ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse danken.

An dieser Stelle möchte ich auch allen technischen Angestellten danken, die durch ihre wertvolle Mitarbeit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Von meinen Kollegen möchte ich besonders Herrn Hans Joachim Lüddeke, Herrn Rainer Löwedey und Herrn Hans Mittereder für die vielen Ratschläge und Hilfen danken.

MEINER MUTTER

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Inhaltsübersicht.....	1
1.1.	Einführung und Problemstellung.....	10
2.	Arbeits- und Meßmethoden.....	18
2.1.	Arbeitsmethoden.....	18
2.2.	Meßmethoden.....	18
2.3.	Verwendete Substanzen.....	19
2.3.a)	Lösungsmittel.....	19
2.3.b)	Nach Literaturvorschriften dargestellte Verbindungen.....	20
3.	Ergebnisse.....	20
3.1.	Reaktion von Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan.....	20
3.2.	Beschreibung der auftretenden Phänomene.....	21
3.3.	Das IR-Spektrum.....	23
3.4.	Das Massenspektrum.....	25
3.5.	NMR-spektroskopische Untersuchungen...	27
3.5.1.	Das NMR-Spektrum.....	27
3.5.2.	Kinetische Untersuchungen der Dimerisierungsreaktion.....	28
3.5.3.	Vorbereitung der Proben.....	29
3.5.4.	Durchführung der Messung.....	30
3.5.5.	Formalismus für die Auswertung der Meßgrößen.....	35
3.5.6.	Die Geschwindigkeitsgesetze.....	36
3.5.6.a)	Das Gesetz für die Hinreaktion.....	36
3.5.6.b)	Das Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Rückreaktion.....	39

Seite

3.6.	Der Zerfall des 10-Rings.....	42
3.7.	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.....	45
4.	Untersuchungen von Substituenteneinflüssen am Benzolkern.....	59
4.1.	Die in 4,5-Stellung am Benzol durch Chlor substituierte Verbindung.....	60
4.1.1.	Ermittlung der thermodynamischen Daten.....	60
4.1.2.	Kinetische Untersuchungen.....	64
4.2.	Die in 4,5-Stellung durch Brom am Benzol substituierte Verbindung.....	73
4.2.1.	Ermittlung der thermodynamischen Daten.....	73
4.2.2.	Kinetische Untersuchungen.....	77
4.3.	Die am Benzol perfluorierte Verbindung.....	84
4.3.1.	Thermodynamische Untersuchungen.....	84
4.3.2.	Kinetische Untersuchungen.....	87
4.4.	Vergleich der Ergebnisse und Deutung des Substituenteneinflusses.....	93
4.4.1.	Vergleich der thermodynamischen Daten.....	93
4.4.2.	Vergleich der kinetischen Daten.....	98
5.	Die Ligandenaustauschreaktion als Arbeitshypothese für die Darstellung weiterer zu dieser Verbindungsklasse gehörenden Systeme.....	101
5.1.	Darstellung der Verbindung 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol	102
5.1.1.	Charakterisierung des Reaktionsprodukts.....	107
5.1.2.	Spektroskopische Daten und ihre Interpretation.....	110

Seite

5.1.3.	Das IR-Spektrum.....	110
5.1.4.	Das Massenspektrum.....	112
5.1.5.	Das NMR-Spektrum.....	114
5.1.6.	Darstellung von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol durch direkte Reaktion von Brenzcatechin mit Chlormethylmethyldichlorsilan.....	116
5.1.7.	Interpretation des NMR-Spektrums.....	117
5.2.	Untersuchungen des Substituenteneinflusses.....	118
5.2.1.	Formalismus für die Auswertung der NMR-Spektren.....	118
5.2.2.	Thermodynamische Untersuchungen.....	120
5.3.	Darstellung von 2 Chlor 2 methyl 1.3.-2. benzodioxasilol durch Ligandenaustausch.....	126
5.3.1.	Reaktion von Methyltrichlorsilan mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol..	128
5.3.2.	Charakterisierung des Reaktionsprodukts.....	129
5.3.3.	Spektroskopische Daten und ihre Interpretation.....	133
5.3.4.	Das Massenspektrum.....	133
5.3.5.	Das IR-Spektrum.....	136
5.3.6.	Das NMR-Spektrum.....	138
5.3.7.	Reaktion von Methyltrichlorsilan mit Brenzcatechin.....	139
5.4.	Die Problematik der Reaktion von Brenzcatechin mit einem tri- oder tetrafunktionellen Silan.....	143

Seite

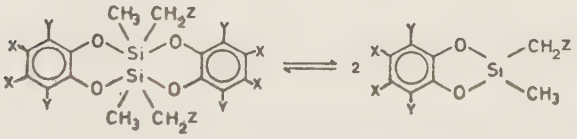
5.4.1.	Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol....	146
5.4.2.	Charakterisierung des Reaktionsprodukts	148
6.	Darstellung weiterer Benzodioxasilole mit der Ligandenaustauschreaktion.....	151
6.1.	Vergleich der Si-H-Bindung mit der Si-Cl-Bindung bei der Coproportionierungsreaktion mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol.....	153
6.2.	Charakterisierung der Produkte aus den Reaktionen von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol mit Phenylmethyldichlorsilan und Phenylmethylsilan.....	155
6.2.1.	Das Massenspektrum.....	156
6.2.2.	Das NMR-Spektrum.....	158
6.3.	Charakterisierung der Produkte aus den Reaktionen von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol mit Diphenyldichlorsilan und Diphenylsilan.....	160
6.3.1.	Das Massenspektrum.....	161
6.3.2.	Das NMR-Spektrum.....	164
6.3.3.	Ligandenaustausch: Vorschlag für den Mechanismus.....	165
7.	Siliciumorganische Verbindungen mit höherer Koordinationszahl als 4.....	170
7.1.	Additionsverbindungen.....	171
7.2.	Ionenkomplexe.....	171
7.3.	Neutrale Chelatkomplexe.....	172

Seite

7.4.	2-Hydroxypyridin-N-oxid als Chelatligand für Siliciumverbindungen....	174
7.4.1.	Reaktion von Trimethylchlorsilan mit 2-Hydroxypyridin-N-oxid.....	177
7.4.2.	Charakterisierung des Reaktionsprodukts.....	177
7.4.3.	Das NMR-Spektrum.....	179
7.4.4.	Das IR-Spektrum.....	180
7.4.5.	Das Massenspektrum.....	183
8.	Anhang.....	185
8.1.	Beschreibung der experimentellen Durchführung der Reaktionen 1a)-2b) S.154.....	185
8.2.	Meßpunkte der NMR-Spektren zur Untersuchung der Monomeren/Dimeren-Gleichgewichte der Benzodioxasilole	188
8.2.a)	Gleichgewichtsmessungen.....	188
8.2.b)	Kinetische Untersuchungen.....	201
9.	IR- und NMR-Spektren.....	220
10.	Literaturverzeichnis.....	226

1. Inhaltsübersicht

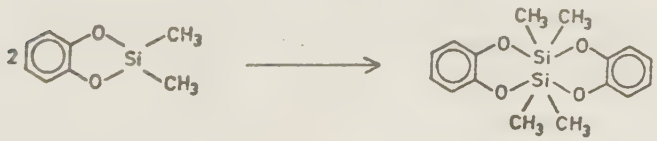
In der vorliegenden Arbeit wurden o-Arylendioxysilane studiert. Von besonderem Interesse war hierbei die Ermittlung von thermodynamischen und kinetischen Parametern für Dimerisierungsreaktionen. Einflüsse von Substituenten X,Y und Z auf diese Parameter wurden untersucht:



(X = Cl,F,Br; Y = H,F; Z = H,Cl)

Darüber hinaus wurde eine neue, allgemein anwendbare Darstellungsmethode für Verbindungen dieser Substanzklasse ausgearbeitet. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1) Die Dimerisierungsreaktion von 2,2 Dimethyl 1.3.2.-benzodioxasilol (I) zu 6,6,13,13-Tetramethyldibenzo(d,i)-1,5,6,8,2,7 tetraoxadisilecin (II) wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kinetisch verfolgt.



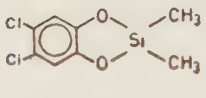
I II

Die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion I nach II beträgt 61,07 [KJ], die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ =-27,30 [eu].

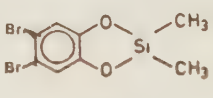
Für die Zerfallsreaktion II nach I beträgt die Aktivierungsenergie E_r 104,0 [KJ], die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}_r$ = -1,53 [eu]. Der Vergleich der aus den Aktivierungsenergien berechneten Reaktionsenthalpie $\Delta H_{kin.}$ mit der durch thermodynamische Messungen ermittelten Reaktionsenthalpie $\Delta H_{therm.}$ zeigt eine gute Übereinstimmung:

$$\Delta H_{kin.} = -43,89\,[KJ]; \quad \Delta H_{therm.} = -40,42\,[KJ]$$

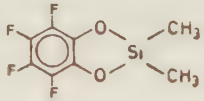
2) Am Beispiel des 4,5 Dichlor-o-Phenylendioxydimethylsilan (III), des 4,5 Dibrom-o-Phenylendioxydimethylsilan (IV) und des 3,4,5,6 Tetrafluor-o-Phenylendioxydimethylsilan (V) wurde der Einfluß von Substituenten am Benzolring auf die Dimerisierungsreaktion mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht:



III



IV



V

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	I	III	IV	V
ΔH_o [KJ]	-43,89	-37,20	-36,78	-44,85
ΔS_o [eu]	-26,30	-22,20	-21,73	-20.39
ΔG_o [KJ]	-10,91	- 9,41	- 9,53	-19,27

Der Einfluß der Substituenten am Benzolring auf die thermodynamischen Daten kann mit unterschiedlichen Konformeren der Dimeren und mit Änderungen der p_π-d_π-Bindungsanteile der Si-O-Bindung gedeutet werden.

3) Für die Aktivierungsparameter der Dimerisierungsreaktion ergab sich:

	I	III	IV	V
E_A [KJ]	61,07	35,57	54,30	78,67
ΔS^* [eu]	-27,30	-44,92	-31,20	-18,20

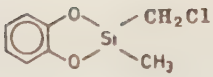
Bemerkenswert ist, daß der Gang der Aktivierungsenergien dem der Aktivierungsentropien entgegengesetzt ist.

$$E_A: \quad F > H > Br > Cl$$

$$\Delta S^{\ddagger}: \quad F < H < Br < Cl$$

Die kinetischen Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß alle hier vorgestellten Dimerisierungsreaktionen nach der 2. Ordnung ablaufen. Die Reaktionen lassen sich als nucleophile Substitution am Siliciumatom formulieren. Sie sollten unter Erhaltung der Konfiguration ablaufen. Ein 5-fach koordinierter Siliciumkomplex als Übergangszustand ist mit den Zeitgesetzen im Einklang.

4) Zur Deutung der Ergebnisse von 2 Chlormethyl 2 - methyl 1.3.2. benzodioxasilol (VI)



VI

wurde postuliert, daß bei der Dimerisierung zwei verschiedene Dimere α und ß entstehen. Als thermodynamische Daten ergaben sich:

$$\Delta H_{\alpha} = -32{,}35\ [KJ] \qquad \Delta H_{\beta} = -34{,}36\ [KJ]$$
$$\Delta S_{\alpha} = -19{,}12\ [eu] \qquad \Delta S_{\beta} = -20{,}30\ [eu]$$
$$\Delta G_{\alpha} = -\ 8{,}53\ [KJ] \qquad \Delta G_{\beta} = -\ 8{,}90\ [KJ]$$

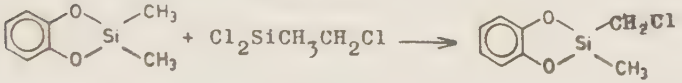
Der Effekt der Substitution an der Methylgruppe ist etwas stärker als der Substituenteneinfluß am Benzolring.

5) Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Darstellung von Benzodioxasilolen allgemein über Ligandenaustauschreaktionen nach

I

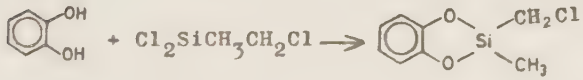
erfolgen kann. Als eine der Ausgangskomponenten wurde immer (I) eingesetzt.

6) Die Verbindung 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol (VI S.4) wurde erstmalig über die Ligandenaustauschreaktion hergestellt:



I VI

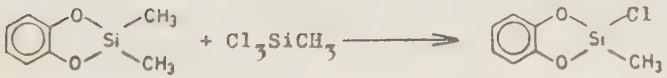
Die Synthese wurde unabhängig durch die direkte Reaktion von Brenzcatechin mit Chlormethylmethyldichlorsilan nach



VI

bestätigt.

7) Die Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol führte zur Verbindung (VII):



I VII

Bisher war (VII) in der Literatur nur als nichtisoliertes Zwischenprodukt beschrieben worden. Auch diese Verbindung ist dazu imstande, Dimerisierungsreaktionen einzugehen.NMR-spektroskopische Befunde deuten darauf hin, daß auch hier zwei verschiedene Dimere auftreten.

8) Die Reaktion mit den Ausgangskomponenten (I) und Siliciumtetrachlorid führt zu Bis-o-Phenylendioxysilan (IX). Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion über folgenden Weg abläuft:

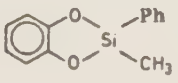
I VIII (1)

VIII IX (2)

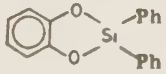
Die unter den Bedingungen der Gesamtreaktion ((1) und (2)) instabile Verbindung (VIII) wurde nach Literaturvorschrift durch direkte Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Brenzcatechin dargestellt, isoliert und erneut zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktionsgleichung (2) entstanden die Produkte Bis-

o-Phenylendioxysilan (IX) und Siliciumtetrachlorid. Dieses Experiment bewies, daß im System Brenzcatechin und Siliciumtetrachlorid außer Kondensationsreaktion noch Ligandenaustausch stattfand.

9) Die Angaben in der Literatur über die Natur der Verbindungen (X) und (XI)

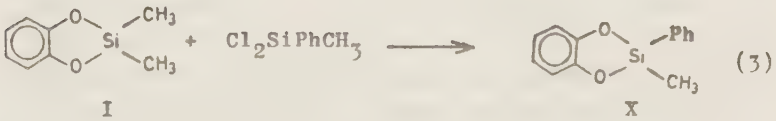


X



XI

sind widersprüchlich. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß auch sie Dimerisierungsreaktionen eingehen. Die verschiedenen Ligandenaustauschreaktionen



I X (3)

beziehungsweise

X (4)

für die Darstellung von (X) sowie

(5)

XI

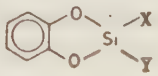
beziehungsweise

(6)

XI

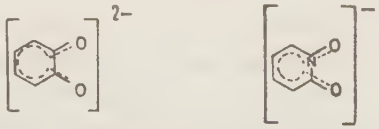
für die Darstellung von (XI) führten zu den jeweils identischen Produkten (X) und (XI). Außer Chlorsilanen sind also auch H-Silane dazu imstande, Ligandenaustauschreaktionen mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (I) einzugehen. Auch (X) scheint bei der Dimerisierung zwei verschiedene Dimere zu liefern.

10) Die Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Signale läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei allen Dimerisierungsreaktionen zwei verschiedene Dimere auftreten, wenn X und Y

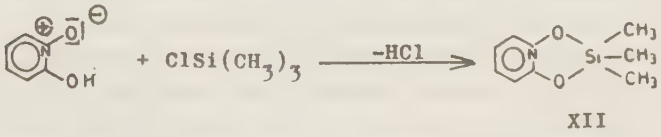


verschieden sind.

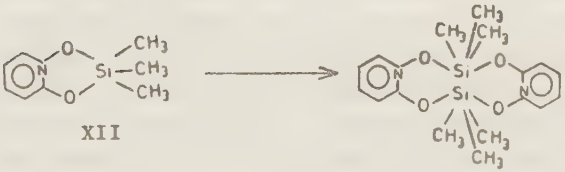
11) 2-Hydroxypyridin-N-oxid ist ein stark chelatisierendes Agens, dessen Anion vom Bindungstyp her dem Brenzcatechindianion verwandt ist.



Es gelang, mit Hilfe dieses Ligandensystems einen neutralen 5-fach koordinierten Siliciumkomplex XII durch Reaktion von Trimethylchlorsilan mit 2-Hydroxypyridin-N-oxid zu synthetisieren.



XII



XII

In Analogie zu den Benzodioxasilolen ist XII dazu imstande, zu dimerisieren. Die Existenz des Dimeren ist ein zwingender Beweis dafür, daß in dieser Verbindung 5-fach Koordination vorliegt.

1.1. Einführung und Problemstellung

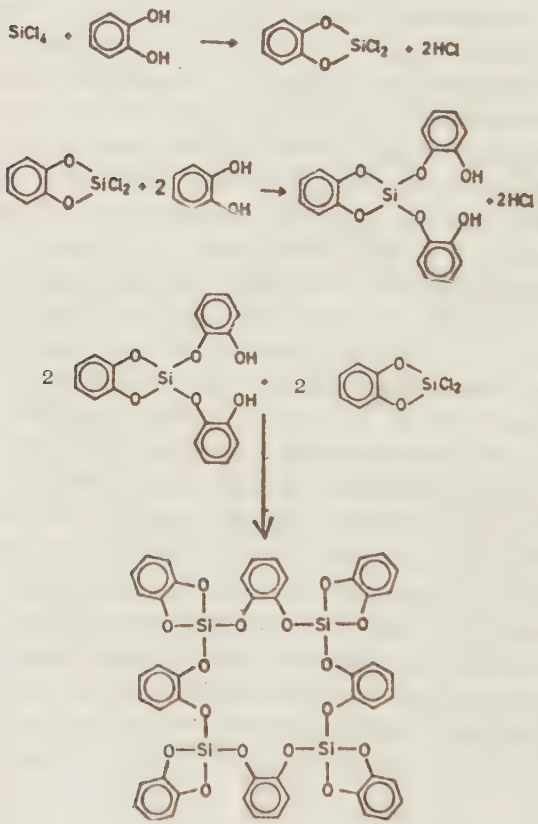
Die heutige Betrachtungsweise der Silicium-Chemie beschränkt sich im wesentlichen auf tetrakoordinierte Verbindungen. Höhere Koordinationszahlen werden im allgemeinen nur bei hohen Drucken, zum Beispiel in tieferen Schichten der Erdrinde und als Übergangszustände diskutiert. Dies ist eine ungerechtfertigte Einschränkung, denn das Siliciumatom bildet auch sehr stabile penta- und hexakoordinierte Komplexe. Am längsten bekannt ist das SiF_6^{2-}-Ion als typischer Vertreter für 6-fach Koordination. Ein esterartiger Komplex mit Acetylaceton wurde erstmals 1903 von Dilthey[1] dargestellt. Dilthey's Strukturvorschlag konnte 1958 von S.K. Dhar, V. Doron und S. Kirschner[2] röntgenographisch bewiesen werden. Die Hexakoordination mit Brenzcatechin als Chelatligand ist inzwischen auch an dem von A. Rosenheim und O. Sorge[3] beschriebenen Tris (o-Phenylendioxy) silikat durch J.J. Flynn und F.P. Boer[4] bestätigt worden (1969). Die Komplexbildung mit diesem Liganden ist so ausgeprägt, daß sogar Quarz in wässeriger Lösung quantitativ in den Komplex übergeführt werden kann. Mit Brenzcatechin kann man die Koordinationszahlen 4,5 und 6 stabilisieren.

Seit ungefähr 1960 ist eine Reihe weiterer Liganden bekannt geworden, die höhere Koordinationszahlen stabilisieren. Über die Zusammenhänge und Stabilitäten sind die Literaturangaben allerdings recht widersprüchlich. Das Gleiche gilt für Aussagen über Reaktionsmechanismen und Molekulargewichte der Reaktionsprodukte.

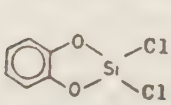
Mehrere Reaktionen von Dihydroxybenzolen mit verschiedenen Organochlorsilanen sind beschrieben worden.

Als Beispiel für die in der Literatur auftauchenden Widersprüche sei an dieser Stelle die Umsetzung von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid näher behandelt. Die historische Entwicklung dieser Reaktion wird deshalb ausführlich wiedergegeben, weil die Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen für das Verständnis der unterschiedlichen Produkte wichtig sind (siehe Kapitel 5.4.). Die ersten Arbeiten an diesem System wurden von A. Rosenheim und O. Sorge[3] berichtet. Sie setzten Siliciumtetrachlorid mit Brenzcatechin im Verhältnis 1:3 um. Das Produkt wurde als zersetzliche Masse weißer doppelbrechender Kristalle, die stark HCl abgeben, beschrieben. Es wurde von den Autoren als Tribrenzcatechinsiliciumchlorid bezeichnet. Die nächste Arbeit über diese Reaktion erschien 1940 von Volnov und Dolgov[5]. Sie ließen Siliciumtetrachlorid in Äther oder Ligroin mit Brenzcatechin reagieren. Charakterisiert wurde das Produkt als harzartige Masse, von der sie annahmen, daß es sich um o-Phenylendioxydichlorsilan oder dessen Polymerisat handelte. Schwarz und Kuchen[6] gaben zu in Chloroform gelöstem Brenzcatechin Siliciumtetrachlorid und ließen unter Rückflußkochen reagieren. Nach Beendigung der Reaktion entfernten sie alle bis 140° C flüchtigen Bestandteile. Der Rückstand war ein viskoses Öl, das beim Abkühlen eine gelbbraune Masse bildete. Aufgrund der Si-,C- und H-Analysen kamen die Autoren zu dem Ergebnis, daß auf ein Siliciumatom drei Moleküle Brenzcatechin kommen. Nach wei-

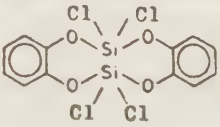
terem Erhitzen auf 160° C bei 15 Torr destillierte Brenzcatechin ab; zurück blieb ein steinhartes rötlichbraun gefärbtes Produkt mit dem Verhältnis Silicium zu Brenzcatechin 1:2. Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform ergaben Werte um 975. Die Ergebnisse wurden durch folgendes Reaktionsschema beschrieben:



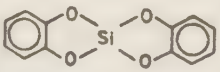
1972 wurde von Allcock und Mitarbeitern[7] über diese Reaktion berichtet. Sie wurde bei 0° C in Acetonitril durchgeführt und führte je nach den Versuchsbedingungen zu den drei Produkten I,II und III:



I



II



III

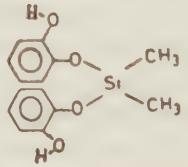
Mit dem Verhältnis von Siliciumtetrachlorid zu Brenzcatechin 1:1 erhielten sie überwiegend die Verbindung III. Beim Verhältnis 2:1 waren I und II Hauptprodukte. Der Schmelzbereich der Verbindung III von 165-185° C wurde als ein Gemisch von Monomerem bis Tetramerem interpretiert.

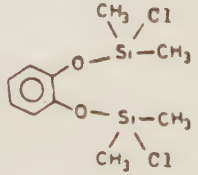
Das Reaktionsverhalten der eben erwähnten Reaktionspartner ist symptomatisch für die Umsetzung aller mehrfunktionellen o-Hydroxyarylene mit mehrfunktionellen Chlorsilanen; es können oligo- beziehungsweise polymere Reaktionsprodukte entstehen. Dies entspricht dem allgemeinen Verhalten von Siloxanen - um diese Verbindungsklasse handelt es sich hier. Außer der Temperatur bestimmen Druck und chemische Zusammensetzung eines Systems die Stabilitätsbeziehungen zwischen Edukten und Produkten. Ein Sonderfall der Polymerisation ist die Äquilibrierung, bei der Gemische von Siloxanen verschiedener Molekülgröße im molekularen Gleichgewicht stehen. Sie unterscheidet sich von der Polymerisation insofern, als nicht wie bei dieser nur Molekülvergrößerungen vorgenommen, sondern gegebenenfalls auch Moleküle großen Molekulargewichts abgebaut werden. Diese

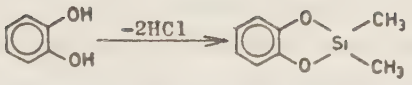
entgegengesetzten Phänomene können verstanden werden, wenn man bedenkt, daß in jedem Fall der erste Schritt der Reaktion in der Spaltung oder Bildung einer Si-O-Bindung besteht. Um das Verständnis für die ersten Reaktionsschritte einer Polymerisation zu vertiefen, ist es wichtig, mehr Informationen über thermodynamische und kinetische Daten zu bekommen. Leicht überschaubare Modellsysteme sollten diese Informationen zugänglich machen.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit haben sich im wesentlichen drei Veröffentlichungen mit diesem Problem beschäftigt. H. Meyer et al.[8] haben die thermodynamischen Daten für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol ermittelt. Sie bestätigen damit die Vermutung von K.A. Andrianov et al.[9] durch quantitative Aussagen. R Schwarz und W. Kuchen[6] geben das auf S.12 dargestellte Reaktionsschema als mechanistischen Vorschlag für die Bildung des Tetraesters an.

Läßt man zwei mehrfunktionelle Komponenten miteinander reagieren, so taucht immer die Frage auf, ob nach dem ersten Reaktionsschritt die Reaktion inter- oder intramolekular weiter abläuft. 1956 hat Jacovic[10] geklärt, welcher der drei prinzipiell möglichen Reaktionswege (1.-3.) bei der Reaktion von Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan beschritten wird:

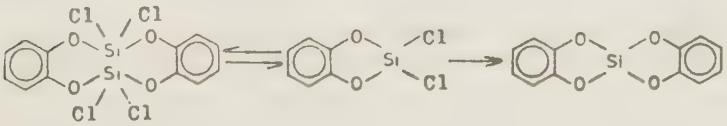
1. $(CH_3)_2SiCl_2 + 2$ $\xrightarrow{-2HCl}$ 

2. $2\ (CH_3)_2SiCl_2 +$ $\xrightarrow{-2HCl}$ 

3. $(CH_3)_2SiCl_2$ + 

Bei einer Variation der stöchiometrischen Mengen von Brenzcatechin und Dimethyldichlorsilan im Verhältnis 1:3 bis 3:1 entsteht immer das nach Reaktionsweg 3. geforderte Produkt. Somit besteht der zweite Schritt aus einer intramolekularen Reaktion. Die Konkurrenz zwischen Translationsgeschwindikeit der Moleküle und Rotationsgeschwindigkeit einzelner Molekülgruppen um eine Einfachbindung verläuft bei der Reaktion mit Brenzcatechin eindeutig zugunsten der Rotationsgeschwindigkeit. Die Erklärung hierfür liegt in der unmittelbaren Nachbarschaft der Hydroxylgruppen im Brenzcatechin. Jacovic[10] konnte weiterhin zeigen, daß bei der Umsetzung mit Hydrochinon oder Resorcin die Wege 1. und 2. beschritten werden; das zu 3. analoge Produkt kann aus sterischen Gründen nicht entstehen.

An dem von Schwarz und Kuchen[6] vorgeschlagenen Reaktionsweg sind inter- und intramolekulare Schritte beteiligt. Nach Allcock et al.[7] erhält man in Abhängigkeit von den stöchiometrischen Mengen der Ausgangsverbindungen die Produkte I,II,III und Siliciumtetrachlorid

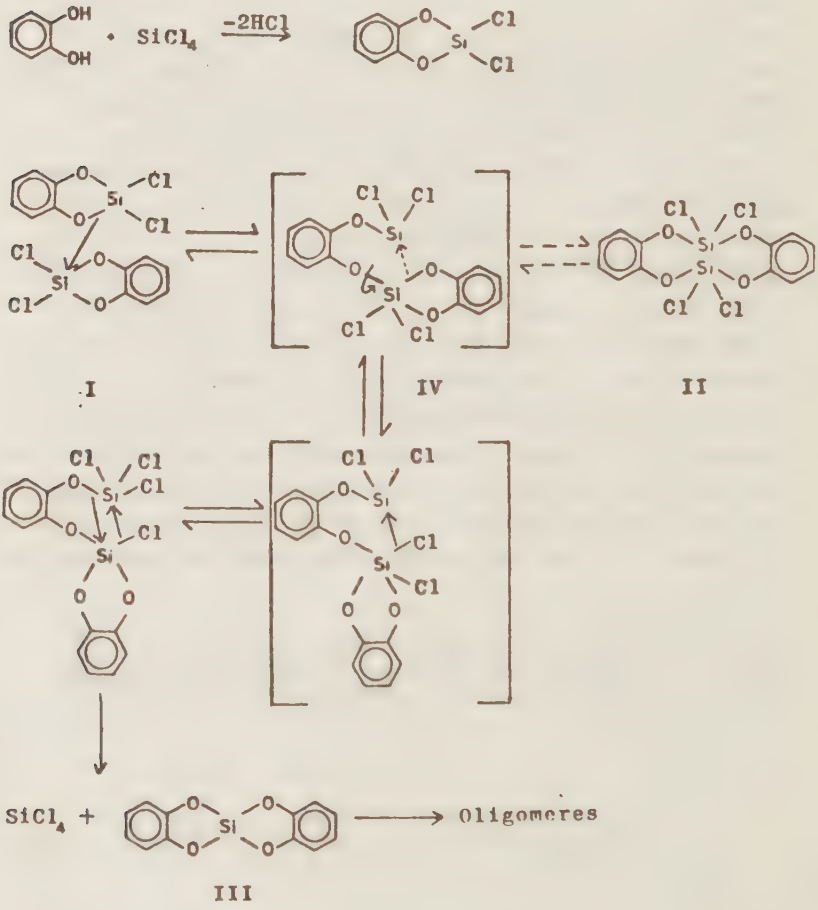


II I III

+ $SiCl_4$

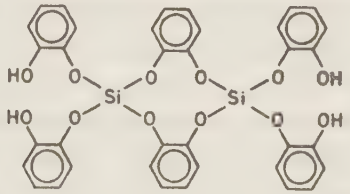
Ein Mechanismus, der die Bildung dieser Produkte erklären kann, muß die Bedingung erfüllen, daß I,II und III einen gemeinsamen Übergangszustand haben. Außerdem sollte er die bei allen Arbeitsgruppen übereinstimmende Beobachtung eines Oligomeren beziehungsweise eines Polymerisats von III erklären können.

Nachstehend skizzierter Ablauf erfüllt diese Bedingungen:



Zuerst wird aus einem Molekül Siliciumtetrachlorid und einem Molekül Brenzcatechin das 2,2 Dichlor 1.-3.2. benzodioxasilol gebildet. Über den gemeinsamen Übergangszustand IV kann die Reaktion entweder zum 10-Ring II dimerisieren, oder zur Spiroverbindung III abreagieren. III polymerisiert und wird aufgrund der Gleichgewichtsbedingungen nachgebildet, sodaß I und II verbraucht werden.

1961 taucht zum ersten Mal von A. Weiss, G. Reiff und A. Weiss[11] nachstehender Strukturvorschlag für ein verwandtes System (siehe Kapitel 7) auf.



K. Diel[12] konnte mit Hilfe der Glaubersalzkryoskopie nachweisen, daß das Ammoniumsalz die dimere Struktur besitzt. In Analogie zu den neutralen 4-fach koordinierten o-Phenylendioxysilanen tritt auch hier als charakteristisches Strukturelement die 10-Ring-Einheit auf.

Für alle bisher vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen fehlen eindeutige Beweise. Ziel der vorliegenden Arbeit war, geeignete Modellsysteme für diese Art Polymerisation herzustellen und systematisch zu untersuchen. Dazu wurde Brenzcatechin und substituiertes Brenzcatechin mit verschiedenen Organochlorsilanen umgesetzt. An den Reaktionsprodukten wurden thermodynamische und kinetische Messungen vorgenommen, und der Einfluß von

Substituenten untersucht, um mechanistische Vorstellungen entwickeln zu können.

2. Arbeits- und Meßmethoden

2.1. Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit einer Hochvakuumapparatur unter Schutzgas durchgeführt. An die aus zwei Fallensystemen bestehende Glasapparatur waren eine Ölpumpe und eine Quecksilberdiffusionspumpe angeschlossen.

Das Schutzgas Stickstoff wurde zur Entfernung von Feuchtigkeit durch eine Oxisorbapparatur geleitet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Einsatz hydrophobiert, in dem sie ungefähr 2-3 Stunden rückflußkochendem Trimethylchlorsilan ausgesetzt wurden. Anschließend wurden die Glasgeräte unter Ausheizen an der Hochvakuumapparatur getrocknet.

2.2. Meßmethoden

Die Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarotspektrometer Perkin-Elmer 325
Kernresonanzspektrometer Varian A 60 A (^{1}H)
Massenspektrometer Varian CH7
Dampfdruckosmometer Hewlett Packard 301 A

Bei der Wiedergabe der Kernresonanzspektren bedeutet ein negatives Vorzeichen Verschiebung zum tieferen Feld relativ zum Standard Tetramethylsilan. ^{1}H-NMR-Spektren wur-

den überwiegend im 500 Hz Meßbereich mit TMS als internem Standard gemessen. Um die Lage der Verschiebungen genauer zu bestimmen, wurde der 50 Hz Meßbereich gewählt.
Die beschriebenen Massenspektren geben eine Auswahl der aufgezeichneten peaks (alle peaks großer Intensität) wieder. Es wurde in fast allen Fällen bei Raumtemperatur verdampft; höhere Temperaturen werden besonders erwähnt.Angegeben sind die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke, die die strukturellen Begebenheiten der einzelnen Substanzen widerspiegeln. Metastabile peaks belegen wichtige Zerfallsschritte.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Die zum Teil auftauchenden Ungenauigkeiten sind vermutlich entweder auf unvollständige Verbrennung (SiC-Rückstände) oder auf Hydrolysereaktionen zurückzuführen. Silicium wurde - nach basischem Aufschluß mit Natriumperoxid - gravimetrisch als SiO_2 bestimmt. Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch und dampfdruckosmometrisch ermittelt.

2.3. Verwendete Substanzen

2.3.a) Lösungsmittel

Folgende Uvasole der Firma Merck wurden als Lösungsmittel eingesetzt:

Aceton, Acetonitril, Äther, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid, n-Pentan, cyclo-Pentan, n-Hexan, cyclo-Hexan, Benzol, Toluol. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie waren: d_6-Benzol, d_8-Toluol und d_6-Aceton.

Diese Lösungsmittel wurden in Schlenkkolben aufbewahrt und vor jeder Reaktion destilliert.
Als Handelspräparate standen weiterhin zur Verfügung:
Brenzcatechin, Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilan, Trichlormethylsilan, Phenylsilan, Diphenylsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Tetramethoxysilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, Chlormethylmethyldichlorsilan stellte freundlicherweise die Firma "Goldschmidt AG Essen" zur Verfügung.

2.3.b) Nach Literaturvorschriften dargestellte Verbindungen

2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol[8], 4,5-Dichlorbrenzcatechin[13], 4,5-Dibrombrenzcatechin[14], Perfluorbrenzcatechin[15]. Die entsprechenden 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilole: 4,5-Dichlor-o-Phenylendioxydimethylsilan, 4,5-Dibrom-o-Phenylendioxydimethylsilan, 3,4,5,6-Tetrafluor-o-Phenylendioxydimethylsilan wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Meyer zu Verfügung gestellt.

3. Ergebnisse

3.1. Reaktion von Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan

Nach der Literaturvorschrift[8] wurden unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Mischung von 22,0 g (0,2 Mol) Brenzcatechin 31,6 g (0,4 Mol) wasser-

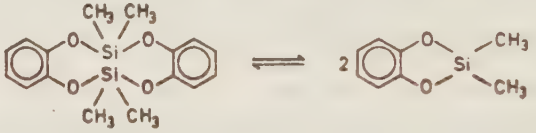
freiem Pyridin und 200 ml Toluol 26,0 g (0,2 Mol) Dimethyldichlorsilan zugetropft. Bei starkem Rühren verlief die Reaktion über eine Zeitdauer von 4 Stunden unter Rückflußkochen. Bei der Aufarbeitung wurde Pyridinhydrochlorid, das in kaltem Toluol unlöslich ist, durch Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde aus wasserfreiem Petroläther/Benzol umkristallisiert und anschließend sublimiert. Das farblose Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 93° C und einen Siedepunkt von 108° C bei 15 Torr.

Durch Zusatz einer Base wie zum Beispiel Pyridin wird die Reaktion erleichtert; die korrospondierende Base zu Brenzcatechin ist ein besseres Nucleophil. Außerdem wird die Ausbeute durch Gleichgewichtsverschiebung erhöht, indem HCl abgefangen wird.

3.2. Beschreibung der auftretenden Phänomene

K.A. Andrianov et al.[9] bestimmten das Molekulargewicht der nach Jacovic[10] hergestellten Verbindung kryoskopisch in Benzol. Sie erhielten einen Wert von 347 und schlossen auf das Vorliegen eines Dimeren. Beim Erwärmen der Verbindung beobachteten sie neue Banden im IR-Spektrum, die beim Abkühlen wieder verschwanden. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann (Lösungsmittel, Benzol) und dampfdruckosmometrische Bestimmungen bei 37° C (Lösungsmittel, Benzol oder Aceton) ergaben einen Mittelwert von 330, ebullioskopische Verfahren (Lösungsmittel, Toluol) einen Wert von 180. Massenspektroskopisch

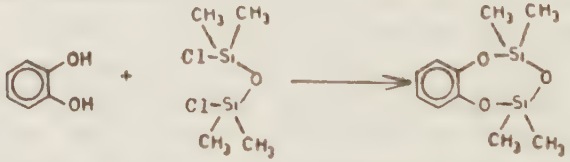
kann unter schonenden Bedingungen das Molekülion mit der Masse 332 nachgewiesen werden. Bei Temperaturerhöhung ist als größtes Fragment nur noch das Molekülion mit der Masse 166 nachweisbar[8]. Diese Tatsache führt zu dem Schluß, daß ein Gleichgewicht zwischen 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (I) und 6,6,13-13-Tetramethyldibenzo(d,i)- 1,5,6,8,2,7-tetraoxadisilecin (II) vorliegt. (I) soll im weiteren Text mit 5-Ring, (II) mit 10-Ring abgekürzt werden.



II I

^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben eine Ringspannung für den 5-Ring von etwa 21 [KJ/Mol]. Das fast ausschließliche Vorliegen des 10-Rings bei Raumtemperatur erklärt, daß man die Verbindung in Aceton/Wasser umkristallisieren kann. Die dimere Verbindung ist wesentlich unempfindlicher gegenüber Hydrolyse. Über die Konformation des 10-Rings können keine gesicherten Aussagen gemacht werden.

Andrianov et al.[9] hatten versucht, durch Vergleich mit der Reaktion:



zu Aussagen zu gelangen. Das Produkt bildet einen 7-Ring, der sich durch das Fehlen einer Oxyphenylengruppe vom 10-Ring unterscheidet. Der Siedepunkt dieses 7-Rings (102^0 C bei 10 Torr) ist erstaun-

licherweise dem des 10-Rings (108° C bei 15 Torr) ähnlich. Der 7-Ring liegt ausschließlich monomer vor. Die Autoren schlossen daraus, daß die Bereitwilligkeit zur Dimerisierung in dem gespannten 5-Ring zu suchen sei. Diese Folgerung ist allerdings wenig gerechtfertigt, da der 7-Ring pro Si-Atom nur eine labile Si-O-C-Bindung enthält, im Gegensatz zu zwei Si-O-C-Bindungen im 5-Ring.

3.3. Das IR-Spektrum

Die Interpretation des IR-Spektrums eines so komplexen Systems hat naturgemäß stark spekulativen Charakter, da die Zuordnung der Absorptionsbanden nicht unbedingt spezifisch für bestimmte Schwingungen in diesem Molekül ist. Da es sich hier jedoch um mehrere verwandte Systeme handelt, können trotzdem mit Hilfe aus der Literatur zugänglichen Daten einigermaßen zuverlässige Aussagen gemacht werden. In der Tabelle I auf der nächsten Seite wird das IR-Spektrum des 2,2-Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilols mit dem von Allcock[7] beschriebenen IR-Spektrum von 2,2 Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol verglichen.

Tabelle I: IR-Absorptionsbanden des 2,2 Dimethyl-1.3.2. benzodioxasilols und seinem Dimeren

Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Zuordnung für 2,2 Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol nach Allcock[7]
469	C-H_3	
528	temperaturabhängige Änderung der Bandenintensität	
554		
672		
755	o-subst. Aryl	751 o-subst. Aryl
800-10	Si-CH_3	
852	Si-CH_3	
915	Si-O-Aryl	900-1000 Si-O-Aryl
950		
1035	Si-O-C 5-Ring	1035 Si-O-C 5-Ring
1108	Si-O-C	1109 Si-O-C
1226	Aryloxy	1220 Aryloxy
1288-98	Aryloxy	1284 Aryloxy
1495-1505	Aryl	1498 Aryl
1583-1600	Aryl	1590 Aryl

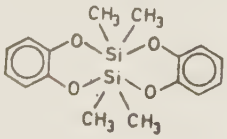
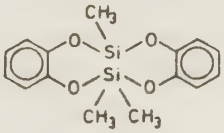
Die Absorption bei 1035 cm^{-1} ordnet Allcock dem gespannten 5-Ring zu. Die temperaturabhängige Änderung

der Bandenintensität im Bereich von 400-700 cm^{-1} ist ein zusätzliches Kriterium für das auf S.22 skizzierte Gleichgewicht. Die für siliciumorganischen Verbindungen typischen Schwingungen treten auch in diesem Spektrum auf.

3.4. Das Massenspektrum

Das Massenspektrum der Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben worden. Bei der Untersuchung ergab sich ein sehr übersichtliches und eindeutig interpretierbares Spektrum. 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol tritt sowohl monomer als auch dimer auf. Alle Fragmente können leicht zugeordnet werden. Die Lage der metastabilen peaks - gewöhnlich ein sehr zuverlässiges Kriterium für die richtige Zuordnung von Zerfallsschritten - stimmt ausgesprochen gut mit der berechneten Lage überein.

Tabelle II: Massenspektrum des 2,2 Dimethyl 1.3.2.-benzodioxasilols und seinem Dimeren

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teil
332	19,2		
317	14,5		CH_3

Fortsetzung Tabelle II:

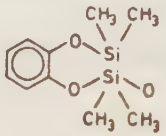
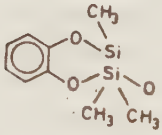
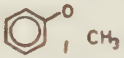
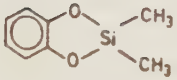
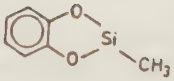
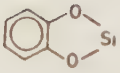
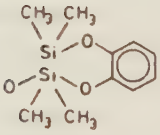
m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teil
240	21,8		
225	52,9		
166	100		
151	100		CH_3
136	96,3		CH_3, CH_3
92	26,9		

Tabelle III: Metastabile peaks im Massenspektrum von 2,2 Dimethyl 1,3.2. benzodioxasilol und seinem Dimeren

$m^*_{gef.}$	$m^*_{ber.}$	mögl. Zerfall M^+ T	elimin. Neutralteil
137,6	137,4	166-15-----151	CH_3
122,5	122,5	151-15-----136	CH_3

$m^* = \frac{T^2}{M^+}$; M^+ = Mutterion, T = Tochterion

Wie zu erwarten tritt die häufigste Fragmentierung durch Abspalten von Methylgruppen auf. Außerdem wird die Oxyphenylengruppe abgespalten, ein aus der organischen Chemie als häufig auftretendes Fragment bekanntes Teilchen.

3.5. NMR-spektroskopische Untersuchungen

3.5.1. Das NMR-Spektrum

Das Spektrum zeichnet sich durch zwei $SiMe_2$-Signale (-2,5 und -18,0 Hz) und zwei schlecht unterscheidbare Aromatenmultipletts (-407,0 und -410,0 Hz) aus. Die gut voneinander abgesetzten Methylsignale erlauben zuverlässige temperaturabhängige Messungen. Durch Variation der Temperatur kann man beliebig oft die Signalintensität einer $SiMe_2$-Resonanz in Abhängigkeit von der anderen verändern; ein Beweis für die Reversibilität der Gleichgewichtsreaktion. Die Signal-

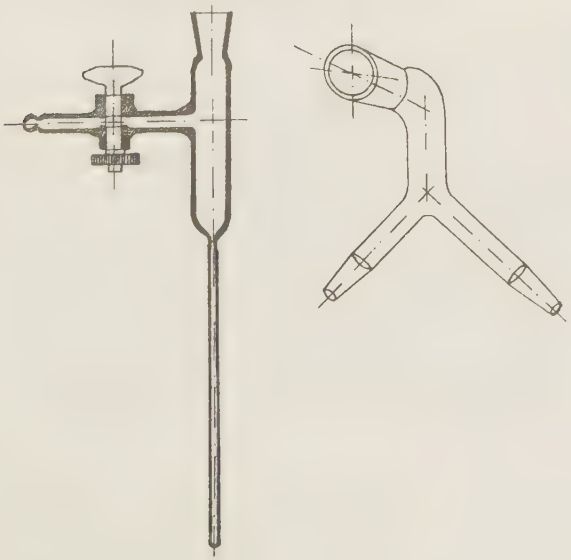
intensität bei -2,5 Hz nimmt mit steigender Temperatur auf Kosten der Intensität bei -18,0 Hz zu. Die Resonanz bei -2,5 Hz muß dem 5-Ring, die bei -18,0 Hz dem 10-Ring zugeordnet werden, da das Molekulargewicht die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt. Bemerkenswert ist die relativ geringe Verschiebung der Methylprotonen gegenüber Tetramethylsilan. Obwohl zwei stark elektronegative Atome (Sauerstoff) ans Silicium gebunden sind - normalerweise eine Ursache für große Tieffeldverschiebung - erscheinen die Signale bei relativ hohem Feld. Eine mögliche Erklärung hierfür ist: Der -M-Effekt des Siliciumatoms kompensiert einen großen Teil des -I-Effekts der Sauerstoffatome, da die Möglichkeit für p_π-d_π-Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome mit leeren d-Bahnen am Siliciumatom gegeben ist.

3.5.2. Kinetische Untersuchungen der Dimerisierungsreaktion

In 8) wird über die reversible Dimerisierung von 2,2-Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol berichtet. Die Reaktion ist exotherm $\Delta H = -43,5$ [KJ]. Die Beobachtung, daß die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft, zeigt die ungewöhnliche Reaktivität der hier vorliegenden Si-O-Bindung im Vergleich zu"gewöhnlichen" Siloxanen. Der vorgeschlagene Mechanismus sollte durch kinetische Untersuchungen gestützt werden. Die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion:

beträgt bei 25° C ca. 25 (entnommen aus der Literatur[8]). Das bedeutet, daß bei Raumtemperatur der 10-Ring zu ca. 96% vorliegt. Bei Temperaturen über 150° C liegt der 5-Ring 100%-ig vor. Damit hat man die Möglichkeit, außer der Dimerisierung auch die Zerfallsreaktion kinetisch zu untersuchen. Bei höheren Temperaturen kann das sich neu einstellende Gleichgewicht bei der jeweiligen Meßtemperatur für die Zerfallsreaktion zeitabhängig verfolgt werden. Durch Thermostatisierung bei Temperaturen von mehr als 150° C und anschließendem Abschrecken ist die Dimerisierung bei tieferen Temperaturen meßbar. Es liegen damit in diesem System außerordentlich günstige Verhältnisse für thermodynamische und kinetische Untersuchungen vor.

3.5.3. Vorbereitung der Proben



Es wurden etwa 10%-ige Lösungen in trockenem Hexadeuterobenzol untersucht. Dazu wurden zunächst alle zu benutzenden Glasgeräte mit Trimethylchlorsilan hydrophobiert und unter Erhitzen am Hochvakuum getrocknet. Dann wurden Substanz und Lösungsmittel mit Hilfe des oben skizzierten Gabelstücks unter Schutzgas (Stickstoff) in oben gezeichnete Abschmelzapparatur umgefüllt. Diese Methode sichert ein optimales Ausschließen von Luftfeuchtigkeit. Das NMR-Rohr wurde, nachdem die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren war, am Hochvakuum (ca. 10^{-4} Torr) abgeschmolzen. Für temperaturabhängige Messungen wurde wegen seines zu hohen Dampfdrucks kein Tetramethylsilan zugegeben. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Methylgruppen ist genügend groß, um im 500 Hz-Meßbereich messen zu können.

3.5.4. Durchführung der Messung

Vorversuche zeigten, daß das Temperaturintervall von 40-80° C praktikable Untersuchungen erlaubte. Die Dauer des Integrationsvorgangs setzte die obere Grenze bei 80° C, weil bei höheren Temperaturen die Reaktion zu "schnell" abläuft. Das hier untersuchte System wurde folgendermaßen für die Messung vorbereitet: Bei 150° C liegt das Gleichgewicht zu mehr als 90% auf der Seite des 5-Rings. Ein NMR-Rohr wurde über eine Zeitspanne von einer halben Stunde bei 200° C thermostatisiert. Dann wurde dieses Gleichgewicht eingefroren. Dazu genügte es, mit kaltem Wasser (ca. 10°) abzuschrecken. Nachdem das NMR-Gerät auf die gewünschte

Temperatur eingestellt war, wurde der Zeitpunkt der Röhrcheneingabe als t=0 definiert. Unmittelbar danach wurde mit der Messung der Peakintensitäten bei -2,5 und -18,0 Hz begonnen. Die Messung wurde über einen Zeitraum von 120 Minuten in Zeitabständen von 0,5 bis 1 Minute durchgeführt.

Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurde dasselbe Präparat bei jeder Temperatur mehrmals vermessen. Zwischen den einzelnen Meßreihen wurde jedesmal eine halbe Stunde auf 200° C erhitzt und anschließend abgeschreckt. Einzelne Meßreihen sind in den Abbildungen 1,2 und 3 dargestellt.

Bei der Dimerisierung bleibt die Zahl der Methylprotonen konstant. Dementsprechend ergibt auch die Addition der gemittelten Intensitäten für den 5- und den 10-Ring immer annähernd den gleichen Wert. Die Additionskurve ist in den Abbildungen 1,2 und 3 gestrichelt eingetragen. Diese Abbildungen zeigen typische Meßergebnisse. In ihnen sind die integralen Peakintensitäten als Funktion der Meßdauer bei 38,5; 42,0 und 46,0° C aufgetragen.

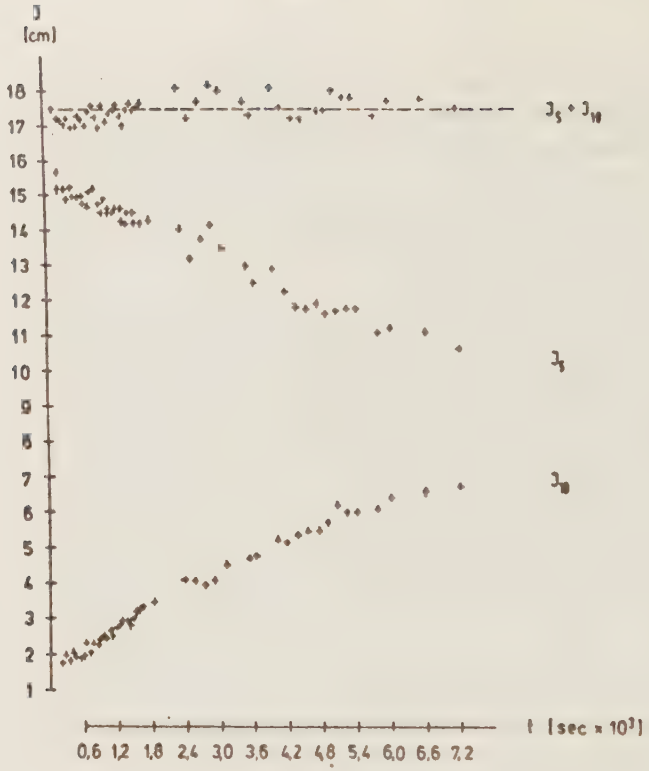


Abbildung 1

Gemessene Peakintensitäten der Methylprotonen-Signale für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl-1.3.2. benzodioxasilol bei 38,5° C
(c = 0,245 molar)

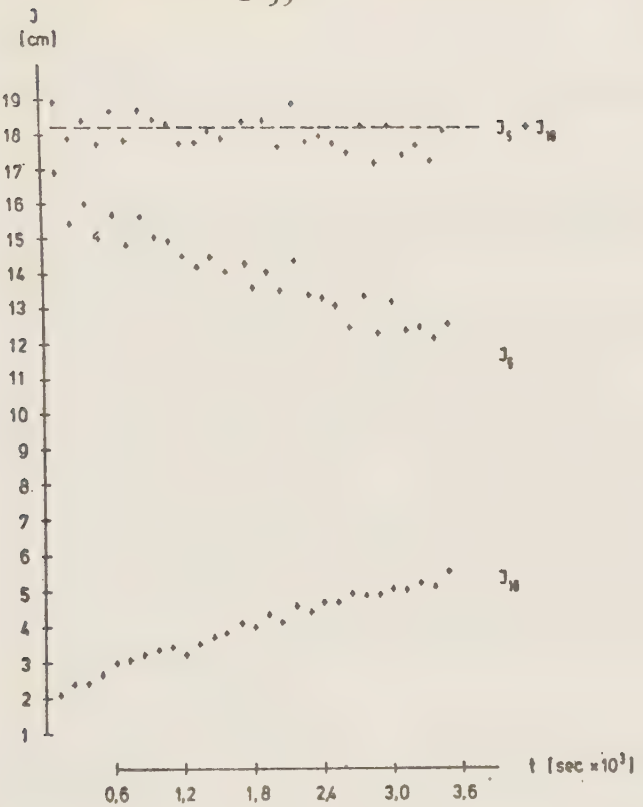


Abbildung 2

Gemessene Peakintensitäten der Methylprotonen-Signale für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl-1.3.2. benzodioxasilol bei 42° C
(c = 0,245 molar)

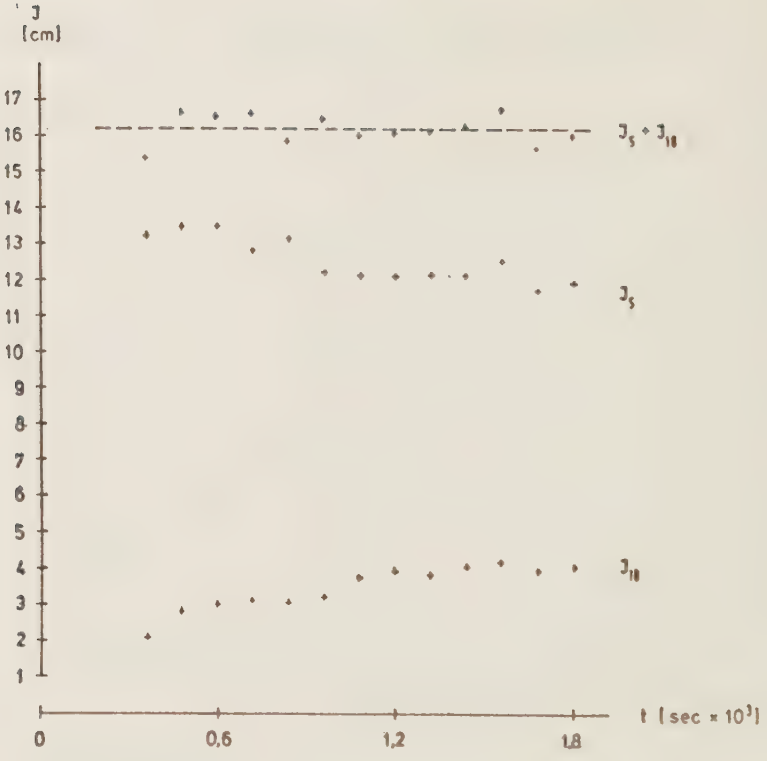


Abbildung 3

Gemessene Peakintensitäten der Methylprotonen-Signale für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl-1.3.2. benzodioxasilol bei 46° C
(c = 0,245 molar)

3.5.5. Formalismus für die Auswertung der Meßgrößen

Um zu kinetischen Parametern zu gelangen, muß ein Zusammenhang zwischen Meßgröße (Integralintensitäten) und Konzentration hergestellt werden. Dies wird unter Berücksichtigung folgender Kriterien erreicht: Die Intensität der einzelnen ^{1}H-NMR-Signale, das heißt die Flächen unter den entsprechenden Resonanzkurven, ist der Zahl der einzelnen Protonensorten in der Probe direkt proportional und damit der Konzentration. Zur Abmessung wird die Höhe der Integrationskurve I_i für die Protonensorte ^1H_i bestimmt. Im vorliegenden Fall muß jedoch berücksichtigt werden, daß gleiche Konzentrationen an $SiMe_2$-Protonen nicht gleichen molaren Konzentrationen der Komponenten entsprechen, da der 5-Ring sechs, der 10-Ring zwölf $SiMe_2$-Protonen enthält. Der Zusammenhang zwischen Signalfläche und Konzentration ist:

$$c_{gesamt} = K (I_5 + I_{10}), \quad c_{10} = KxI_{10}, \quad c_5 = Kx2I_5$$

c_{gesamt} symbolisiert die durch die Einwaage vorgegebene Konzentration, c_{10} die molare Konzentration an 10-Ring, c_5 die molare Konzentration des 5-Rings. Um apparative Einflüsse auszuschalten, wird die Konstante K experimentell ermittelt. Damit ergibt sich:

$$\text{für } c_{10} = \frac{c_{gesamt} \times I_{10}}{I_5 + I_{10}} \quad \left[Mol/dm^3 \right]$$

$$\text{für } c_5 = \frac{c_{\text{gesamt}} \times 2I_5}{I_5 + I_{10}} \quad \left[\text{Mol/dm}^3\right]$$

Wie die Abbildung 5 zeigt, fällt die Konzentration des 5-Rings während der ersten 20-30 Minuten praktisch linear ab. Im weiteren Reaktionsverlauf flacht sich die Kurve ab. Eine erschöpfende Diskussion erfolgt im Zusammenhang mit den Geschwindigkeitsgesetzen.

3.5.6. Die Geschwindigkeitsgesetze

Aus der Formulierung für die Dimerisierung

als nucleophile Substitution am Siliciumatom folgt als kinetische Konsequenz eine Reaktion 2. Ordnung.

3.5.6.a) Das Gesetz für die Hinreaktion

Da bei dieser Reaktion die Partner identisch sind, sollte man sie durch folgendes einfache Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (I) beschreiben können:

$$\frac{-d\,[5\text{-Ring}]}{dt} = k\,[5\text{-Ring}]^2 \qquad (I)$$

diese Gleichung integriert ergibt:

$$\frac{1}{[5\text{-Ring}]} - \frac{1}{[5\text{-Ring}]_o} = kt \qquad (II)$$

wobei $[5\text{-Ring}]$ die Konzentration zum jeweiligen Meßzeitpunkt und $[5\text{-Ring}]_o$ zum Zeitpunkt des Starts bedeutet. Graphisch resultiert nach Gleichung (II) eine Gerade, wenn $1/c_5$ als Funktion der Zeit aufgetragen wird. Der Schnittpunkt mit der Ordinate entspricht der Konzentration an 5-Ring zum Startpunkt, die Steigung der Geraden der Geschwindigkeitskonstanten k_h. Die Abbildung 4 zeigt ein typisches Diagramm für die nach obenstehendem Formalismus ausgewerteten Meßergebnisse. Die Meßwerte für drei verschiedene Ausgangskonzentrationen (0,125, 0,245 und 0,508 molar) sind in Form von $1/c_5=f(t)$ aufgetragen. In allen Fällen ergaben sich Geraden, deren Steigung identisch ist. Die Geschwindigkeitskonstante ist demnach wie zu erwarten von der Ausgangskonzentration unabhängig. Die Meßergebnisse $1/c_5=f(t)$ ergeben natürlich nur für kurze Reaktionszeiten Geraden, solange die Rückreaktion vernachlässigbar ist.

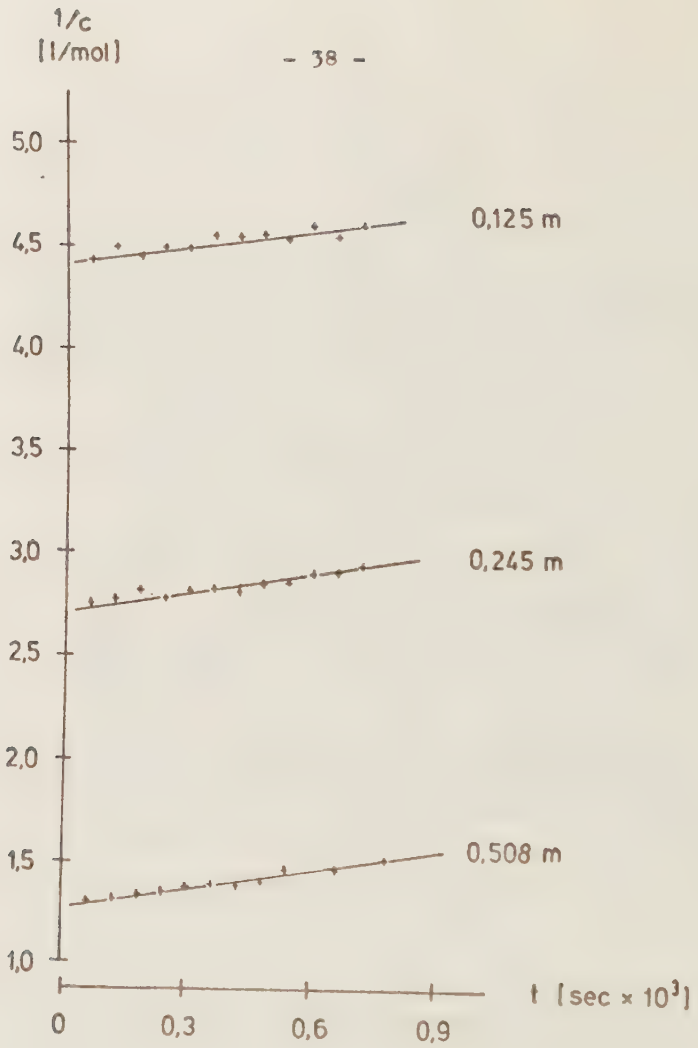


Abbildung 4

Gleichgewichtseinstellung der Dimerisierung von 2,2-Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol als $1/c_5=f(t)$ nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung II S.37) für Ausgangskonzentrationen von 0,125, 0,245 und 0,508 molaren Lösungen bei 38,5° C

3.5.6.b) Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Rückreaktion

Will man die Gleichgewichtseinstellung bei einer bestimmten Temperatur verfolgen, so verlangt Gleichung II S.37, daß das System beim Start der Messung sehr weit von dieser Gleichgewichtslage entfernt ist. Die in Kapitel 3.5.2. beschriebene Methode gewährleistet diese Bedingung. Die Rückreaktion wird dabei jedoch nicht berücksichtigt. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verlangt für die Zerfallsreaktion des 10-Rings (Rückreaktion) eine nucleophile Substitution 1. Ordnung. Mit zunehmender Zeit macht sich dieser Einfluß stärker bemerkbar. Er läßt sich in bekannter Weise für Reaktionen des Typs $2A \rightleftharpoons B$ durch nachstehendes Zeitgesetz berücksichtigen:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_h [A]^2 - k_r [B]$$

In Anlehnung an H. Mauser[16] resultiert aus dieser Differentialgleichung folgende Integrationsgleichung:

$$c_5 = c_{5\infty} + \frac{(c_{50}-c_{5\infty})\ r\ e^{-rt}}{r + 2k_h\ (c_{50}-c_{5\infty})(1-e^{-rt})}$$

wobei:

$$r = 4k_h\ c_{5\infty} + \frac{k_h}{K}$$

Aus folgenden Definitionen, bei denen sich der Formalismus auf die Gesamtkonzentration ausgedrückt als 5-Ring-Konzentration bezieht:

$$K = \frac{c_{10\infty}}{c_{5\infty}^2}; \quad c_{ges.} = 2c_{10_\infty} + c_{5_\infty}$$

resultiert:

$$c_{5_\infty} = \frac{K}{4}\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{8}{K} c_{ges.}}\right]$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

c_5 = Konzentration an 5-Ring zum bestimmten Zeitpunkt

c_{50} = Konzentration an 5-Ring zum Zeitpunkt 0 (Einwaage $c_{ges.}$)

c_{5_∞} = Konzentration an 5-Ring beim Gleichgewicht

k_h = Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung

K = Gleichgewichtskonstante

Zur Auswertung der Gleichung wurde die Gleichgewichtskonstante K aus der Literatur[8] entnommen und die Geschwindigkeitskonstante k_h aus dem Anfangsverlauf der Funktion $1/c_5 = f(t)$. Diese Größen wurden in die Gleichung eingesetzt und daraus die theoretische Kurve $c_5 = f(t)$ berechnet. Die in der Abbildung 5 ausgezeichnete Kurve wurde auf diese Weise ermittelt. Sie beschreibt die als Einzelpunkte eingetragenen Einzelwerte sehr gut. Die Werte für K, k_h und k_r können somit als hinreichend gesichert angesehen werden. Trotzdem wurde die Rückreaktion auch noch direkt gemessen.

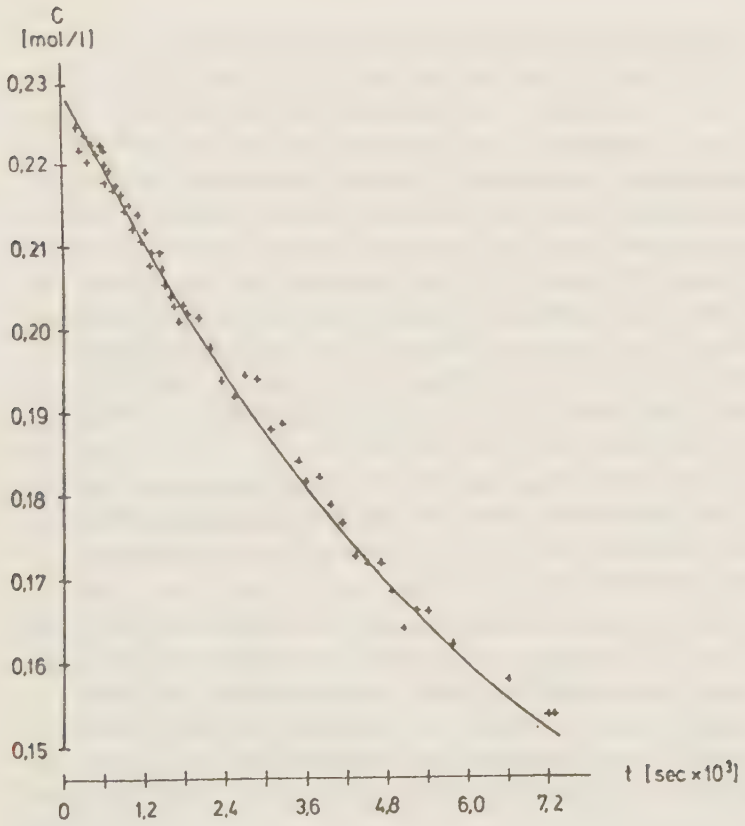


Abbildung 5

Gleichgewichtseinstellung der Dimerisierung von 2,2-Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol als $c_5=f(t)$ nach dem Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Rückreaktion bei 38,5° C

3.6. Der Zerfall des 10-Rings (Rückreaktion)

Wie bereits ausgeführt ist das vorliegende Stoffsystem so günstig, daß außer der Hin- auch die Rückreaktion direkt experimentell verfolgt werden kann. Dadurch lassen sich die ermittelten Daten gegenseitig absichern. Es kann geprüft werden, ob die Verknüpfung von kinetischem und thermodynamischem Formalismus für diesen Fall zulässig ist. Streng genommen gilt diese Verknüpfung nur für elementare Reaktionen. Nach G.B. Skinner[17] ist eine Reaktion dann elementar, wenn sie genau so abläuft, wie sie die Reaktionsgleichung beschreibt. Für die Dimerisierung hieße das, daß zwei 5-Ringe kollidieren und über eine kurzlebige Zwischenstufe den 10-Ring bilden, wobei allerdings über die Zwischenstufe keine Aussagen gemacht werden können.

In Kapitel 3.5.6.a) wurde gezeigt, daß die Dimerisierung dem einfachen Zeitgesetz 2. Ordnung gehorcht. Der vorgeschlagene Mechanismus verlangt damit zwangsläufig für die Rückreaktion - Zerfall des 10-Rings - eine Reaktion 1. Ordnung. Die Gleichungen (X) und (XI) beschreiben die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit für diesen Reaktionstyp:

$$\frac{-d[\text{10-Ring}]}{[\text{10-Ring}]} = kdt \qquad (X)$$

$$\ln[\text{10-Ring}] - \ln[\text{10-Ring}]_0 = -kt \qquad (XI)$$

Trägt man $\ln[\text{10-Ring}]$ als Funktion der Zeit auf, so resultiert daraus eine Gerade mit der Steigung k .

Zur experimentellen Verfolgung wurde die bei Raumtemperatur hergestellte Lösung im NMR-Rohr in das vorgeheizte Meßsystem (Temperaturbereich: 45-80° C) gebracht. Wie bereits ausgeführt liegt bei Raumtemperatur fast ausschließlich der 10-Ring vor. Durch das rasche Aufheizen wird das System aus dem Gleichgewicht gebracht und die Gleichgewichtseinstellung bei konstanter Temperatur am NMR-Gerät über die Methylprotonen verfolgt. Selbstverständlich muß auch hier die Rückreaktion berücksichtigt werden. Der Einfachheit halber wurde wieder nur der Anfangsbereich der Kurve ausgewertet, der in der Darstellung ln $c_{10}=f(t)$ linear verläuft.

Bei der experimentellen Verfolgung der Hinreaktion konnten mit ein und derselben Probenlösung mehrere Meßreihen ausgeführt werden, weil zur Herstellung der 5-Ring-Lösung jeweils nur kurzzeitig auf 200° C erhitzt werden mußte, und die längerdauernde Meßreihe bei niedriger Temperatur ausgeführt wurde. Für die Rückreaktion erwies es sich als zweckmäßig, für die experimentelle Verfolgung mehrere Lösungen zu verwenden, weil die Dimerisierung bei Raumtemperatur jeweils mehrere Tage bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigte.

In der Abbildung 6 ist eine typische Meßreihe bei 77° C aufgezeichnet. Bis zu einer Meßdauer von 7 Minuten liegen die Meßpunkte auf einer Geraden. Die Geschwindigkeitskonstante k läßt sich daraus recht gut entnehmen.

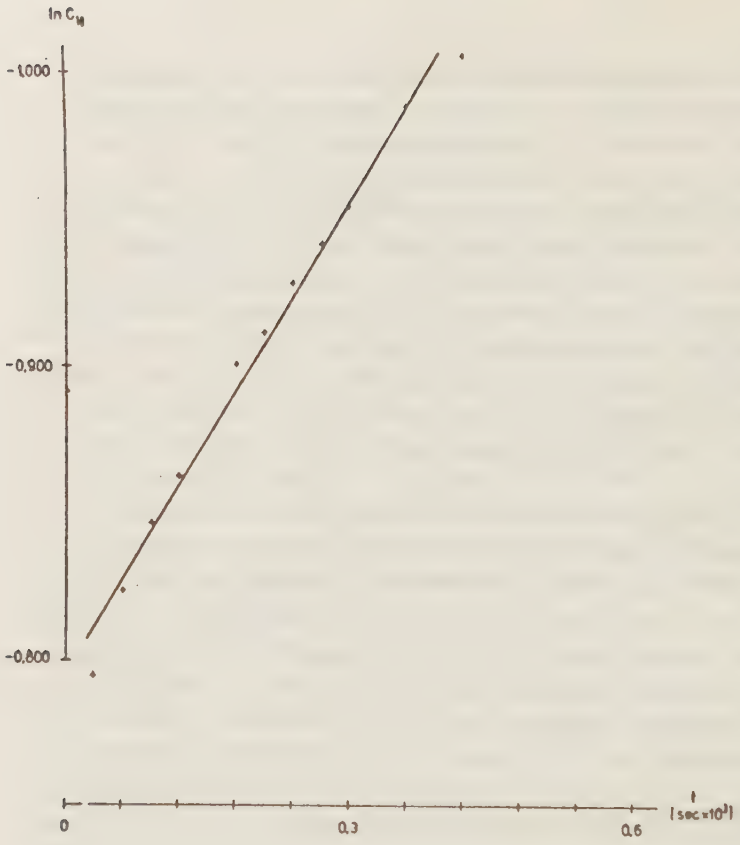


Abbildung 6

Gleichgewichtseinstellung der Zerfallsreaktion des 10-Rings als ln c_{10} = f(t) nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz bei 77° C

Zur kritischen Überprüfung der bisher dargestellten Daten müssen die gemessenen Werte von k_h und k_r direkt verglichen werden. Dazu ist es notwendig, die Temperaturabhängigkeit beider Reaktionen zu studieren. Aus der Temperaturabhängigkeit lassen sich zusätzlich noch die Aktivierungsparameter entnehmen.

3.7. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Nach Arrhenius gilt für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die Beziehung:

$$k = A \exp(-E_A/RT) \qquad \text{XII}$$

logarithmiert erhält man daraus:

$$\log k = \log A - E_A/2{,}3\ RT \qquad \text{XIII}$$

Trägt man log k gegen 1/T auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung $-E_A/2{,}3\ R$ ist, während der y-Abschnitt dem Logarithmus des sogenannten präexponentiellen Faktors entspricht.

Wenn Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstanten bekannt sind, lassen sich die Aktivierungsparameter aus den Gleichungen XII bis XVI berechnen. Für die Gleichgewichtskonstante K gilt:

$$K = \frac{k_h}{k_r} \qquad \text{XIV}$$

k_h = Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion,
$k_r = 2k$ (k=Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion)

Die Reaktionsenthalpie ΔH ergibt sich als Differenz aus den Aktivierungsenergien der Hinreaktion E_A und der Rückreaktion E_r.

$$\Delta H = E_A - E_r \qquad \text{XV}$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$ kann man aus Gleichung XVI berechnen:

$$\Delta S^{\neq} = R\left(\ln k_h - \ln \frac{kT}{h} + \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \right) \qquad \text{XVI}$$

Für den vorliegenden Fall ist eine vollständige Auswertung möglich, da K und ΔH bereits bekannt ist.

Die Abbildung 7 S.48 und 49 zeigt die ausgewerteten Meßergebnisse für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierungsreaktion im Temperaturintervall von 38,5-77° C. Wie schon erwähnt wurden die einzelnen Meßpunkte in Zeitabständen von 0,5 bis 1 Minute gewonnen. Der Einfachheit halber wurde bei der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der k-Werte das Geschwindigkeitsgesetz für die Hinreaktion verwendet. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe eines Rechenprogramms, das nach der Methode der kleinsten Quadrate arbeitet (lineare Regression), bestimmt. Das Programm ermöglicht außer

der Bestimmung der Steigung (k-Wert) und des Ordinatenabschnitts (Konzentration an 5-Ring beim Start der Messung), die Berechnung des sogenannten Bestimmtheitsmaßes r^2. Dieser Wert liegt zwischen 0 und 1 und ist ein Maß für die Güte der Anpassung an die Gerade: sie ist umso besser, je näher r^2 bei 1 liegt. Damit steht ein Kriterium zur Verfügung, mit dem man die Werte für die Geschwindigkeitskonstante optimieren kann. Da nur r^2-Werte besser als 0,9 verwendet wurden, kann die Rückreaktion bei der Bestimmung der k-Werte vernachlässigt werden. Die Abbildung 8 S.50 zeigt die auf gleiche Weise ausgewerteten experimentellen Meßwerte der Zerfallsreaktion (Temperaturintervall: 46-77° C).

In den Abbildungen 9 und 10 S.51 und 52 sind die graphischen Auswertungen für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion nach der Arrhenius-Gleichung XIII dargestellt. Mit Hilfe des oben erwähnten Rechenprogramms ergibt sich daraus eine Aktivierungsenergie von 63,41 [KJ] mit einem r^2-Wert von 0,96 für die Dimerisierungsreaktion und 104,19 [KJ] für die Zerfallsreaktion mit einem r^2-Wert von 0,995. Die nach Gleichung XVI berechneten Aktivierungsentropien betragen für die Hinreaktion -27,30 [eu], für die Rückreaktion -1,53 [eu] bei 345 K. Alle kinetischen und thermodynamischen Entropiedaten dieser Arbeit sind in [cal/grd Mol] angegeben. Alle thermodynamischen Daten sind Standardwerte. Der Index o ist weggelassen.

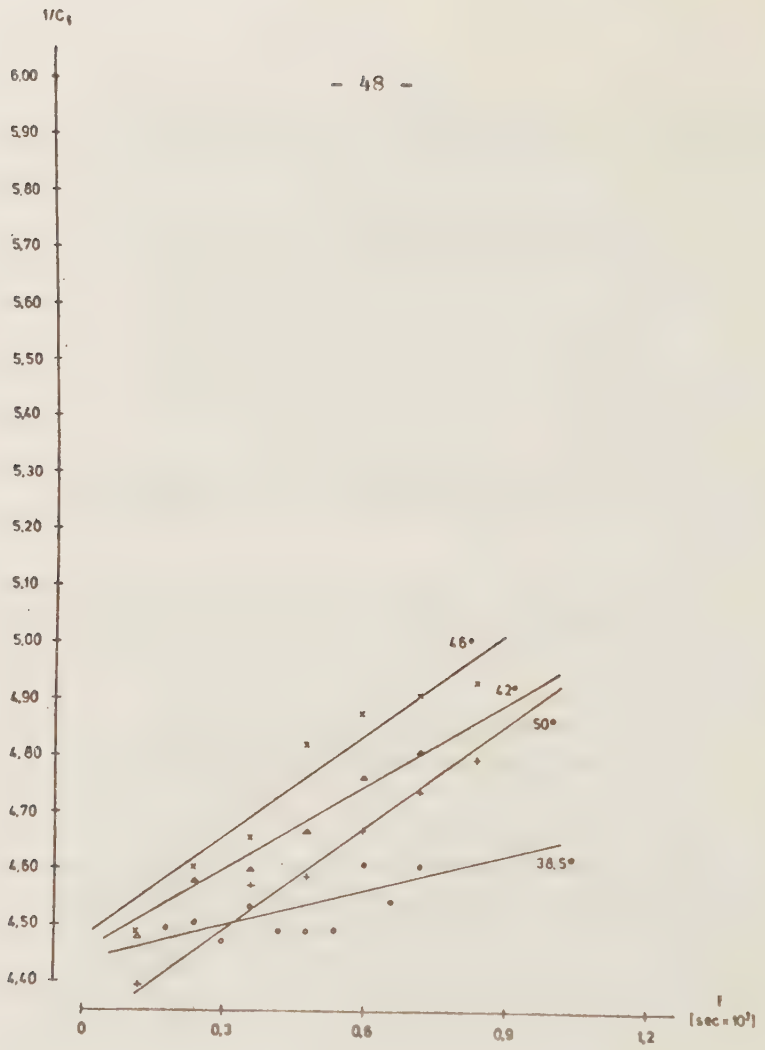


Abbildung 7

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol als $1/c_5 = f(t)$ nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz im Temperaturintervall von 38,5-77° C

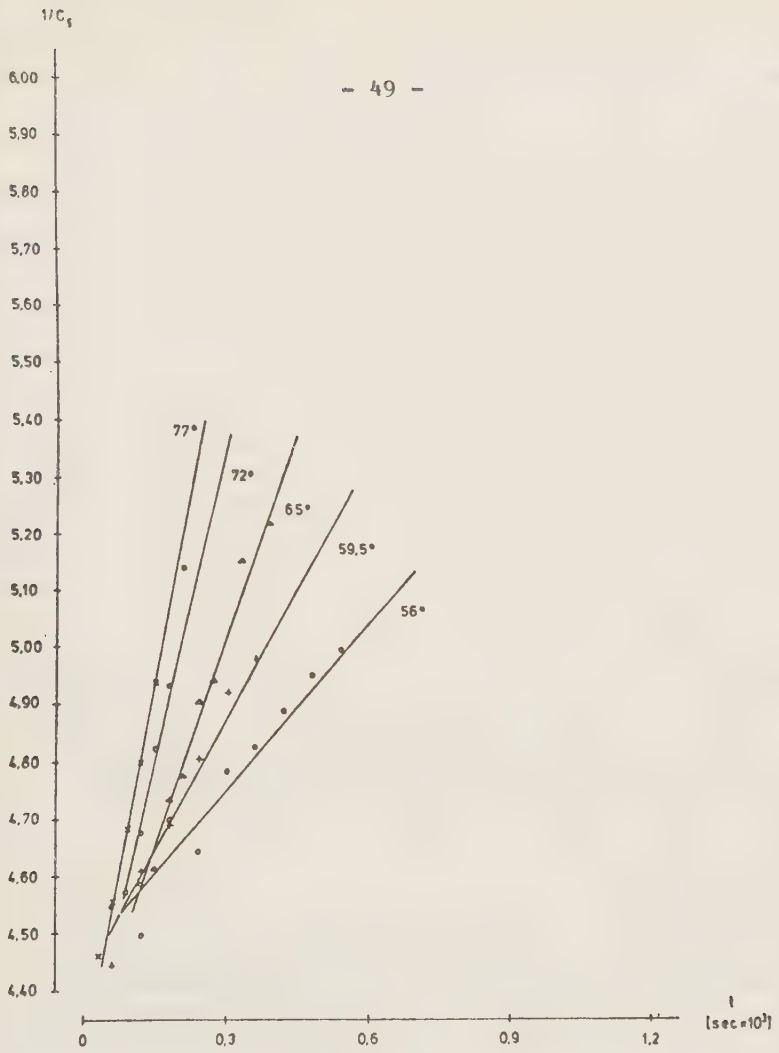


Abbildung 7

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol als $1/c_5 = f(t)$ nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz im Temperaturintervall von 38,5-77° C

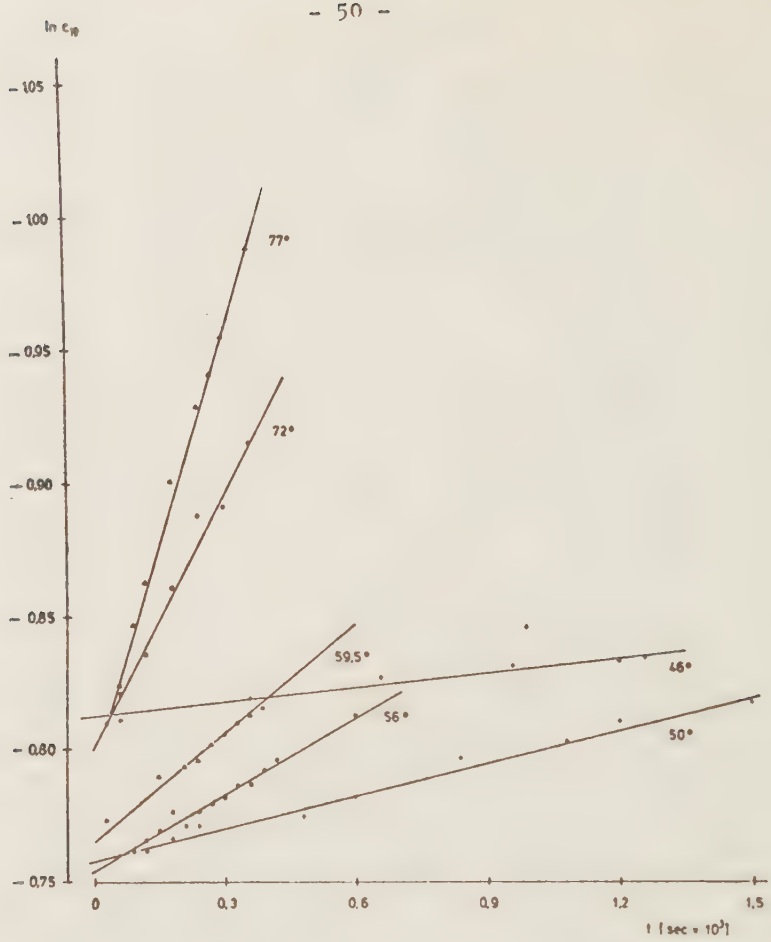


Abbildung 8

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_r für die Zerfallsreaktion des 10-Rings als $\ln c_{10} = f(t)$ nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz im Temperaturintervall von 46-77° C

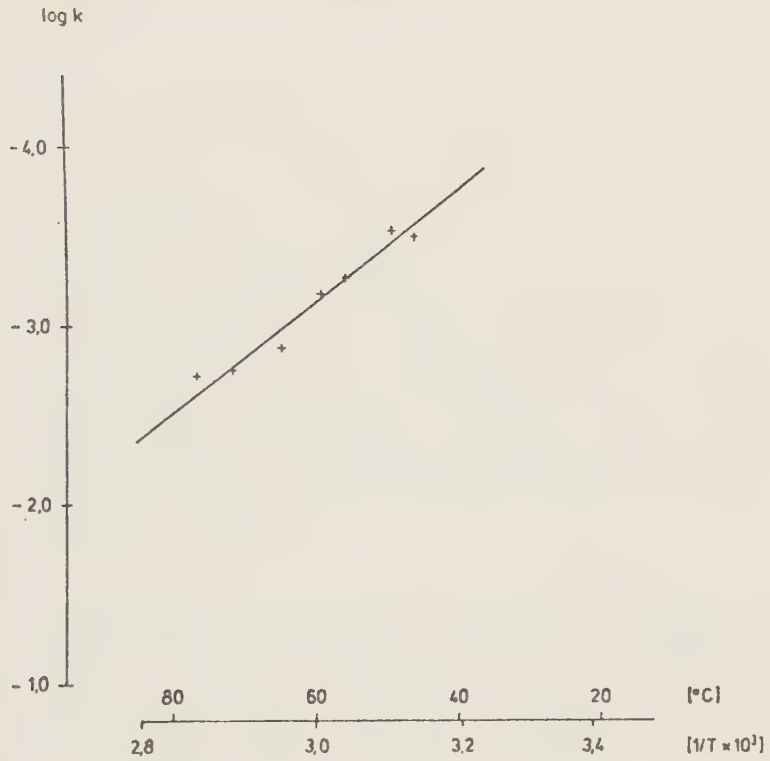


Abbildung 9

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol als log k = f(T) (XIII S.45)

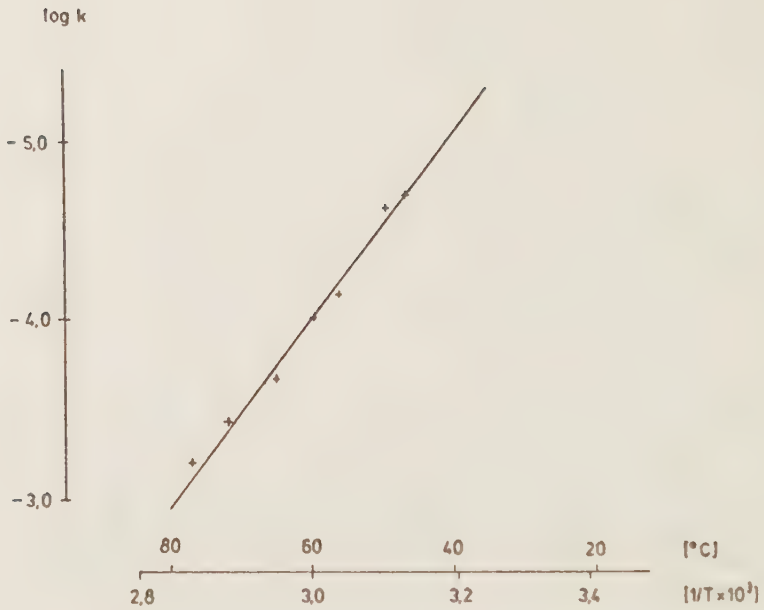


Abbildung 10

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_r für die Zerfallsreaktion des 10-Rings als logk=f(T)
(XIII S.45)

In den Gleichungen XII bis XVI ist vorausgesetzt, daß ΔH und ΔS temperaturunabhängig sind. Die Aktivierungsparameter und die nach Gleichung XV ermittelte Reaktionsenthalpie sind über den untersuchten Temperaturbereich gemittelt. In Wirklichkeit sind diese Größen natürlich temperaturabhängig. Sie ändern sich jedoch in den meisten Fällen nur wenig mit der Temperatur. Der vereinfachte Ansatz ist daher normalerweise hinreichend genau, wenn sich über das gemessene Temperaturintervall die k-Werte bis zu einem Faktor 100 unterscheiden; diese Bedingung ist hier erfüllt. Die r^2-Werte belegen, daß die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter in dem hier untersuchten Beispiel vernachlässigt werden kann.

Daß die Auswertung unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie in vorliegendem Fall sinnvoll ist, ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gilt nach van't Hoff die Gleichung XVII:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{XVII}$$

Nach Integration ergibt sich:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C \qquad \text{XVIII}$$

In Abbildung 11 S.54 ist log K gegen 1/T aufgetragen. Die durch Gleichgewichtsmessungen ermittelten Werte sind darin durch + gekennzeichnet, die kinetisch ermittelten Daten durch o. Im Temperaturbereich zwischen 50-80° C bilden beide Datensätze eine Gerade mit identischer Steigung. In diesem Bereich kann die Reaktions-

Abbildung 11

Vergleich der aus thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen ermittelten Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K für 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol im Gleichgewicht mit seinem Dimeren

enthalpie daher ohne weiteres als konstant angesehen werden.

Die ausgewerteten Meßergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengefaßt. Die 1. Spalte gibt die jeweiligen reziproken absoluten Temperaturen an, bei denen die einzelnen Meßreihen durchgeführt wurden. Die folgenden Spalten enthalten die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion und deren Logarithmen. In den nächsten Spalten erscheinen die als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion kinetisch definierten Gleichgewichtskonstanten und deren Logarithmen. In der letzten Spalte sind die freien Reaktionsenthalpien angegeben.

Tabelle IV: Kinetische Daten für die Gleichgewichtseinstellung der Dimerisierung und der Zerfallsreaktion von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol und seinem Dimeren

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	k_{5-10} $\left[\frac{1}{\text{Molxsec}} \times 10^3\right]$	$\log k_{5-10}$	k_{10-5} $\left[\frac{1}{\text{sec}} \times 10^3\right]$	$\log k_{10-5}$	$\frac{k_h}{k_r} = K$ $\left[\frac{1}{\text{Molxl}^{-1}}\right]$	log K	ΔG [KJ]
3,13	0,31	-3,51	0,02	-4,70	15,50	1,27	-7,64
3,10	0,28	-3,55	0,03	-4,52	9,33	0,97	-5,92
3,04	0,51	-3,29	0,07	-4,15	7,28	0,86	-5,32
3,01	0,65	-3,19	0,10	-4,00	6,50	0,83	-5,25
2,96	1,29	-2,89	0,22	-3,66	5,86	0,77	-4,94
2,90	1,72	-2,76	0,37	-3,43	4,65	0,67	-4,39
2,86	1,86	-2,73	0,62	-3,21	3,00	0,48	-3,17

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten ermitteln sich folgende Parameter:

$E_A = 63{,}4\,[KJ]$, $r^2 = 0{,}96$; $E_r = 107{,}4\,[KJ]$, $r^2 = 0{,}995$

$\Delta H = -44{,}0\,[KJ]$, $r^2 = 0{,}95$
bei 300 K.

Diese Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.

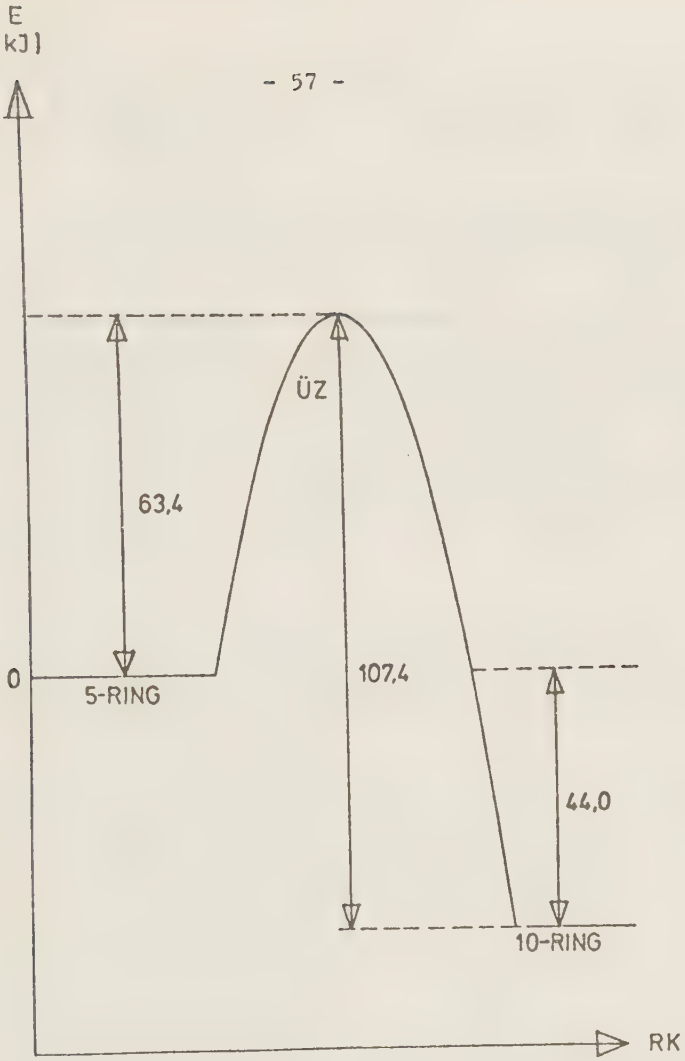


Abbildung 12

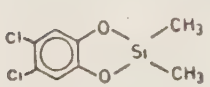
Energiediagramm für die Gleichgewichtsreaktion von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol und seinem Dimeren

Der Vergleich mit der aus Gleichgewichtsmessungen ermittelten Reaktionsenthalpie (ΔH = ca.-41,3[KJ])[8] zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei dieser Reaktion lassen sich demnach kinetische und thermodynamische Daten verknüpfen; es liegt wie zu erwarten eine elementare Reaktion vor.

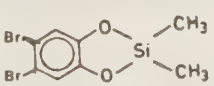
Es läge nahe, an dieser Stelle die ermittelten Daten näher zu diskutieren und mit entsprechenden Daten analoger Systeme zu vergleichen. Eine derartige Diskussion wird jedoch erst in einem späteren Kapitel durchgeführt. Im nächsten Kapitel wird zunächst der Einfluß von Substituenten am Benzolring untersucht.

4. Untersuchungen von Substituenteneinflüssen am Benzolkern

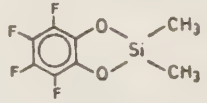
Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Dimerisierungsreaktion wurden entsprechende Messungen an folgenden Verbindungen durchgeführt: 4,5-Dichlor-o-Phenylendioxydimethylsilan (I), 4,5-Dibrom-o-Phenylendioxydimethylsilan (II) und 3,4,5,6-Tetrafluor-o-Phenylendioxydimethylsilan (III). Diese Verbindungen standen von Herrn Dr. H. Meyer zur Verfügung.



I

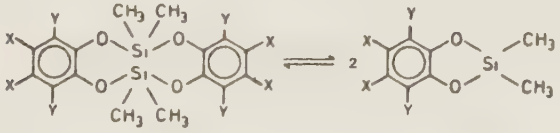


II



III

Auch hier erwies sich die NMR-Spektroskopie als geeignete Methode zur Erfassung der thermodynamischen und kinetischen Daten für die nachstehende Gleichgewichtsreaktion:



(X = F,Cl,Br; Y = H,F)

4.1. Die in 4,5-Stellung am Benzolkern durch Chlor substituierte Verbindung

Nach der Darstellungsmethode von A.Peratoner und C. Vitale[13] erhält man 4,5-Dichlorbrenzcatechin, indem man Brenzcatechin in Äther chloriert. Das Produkt wird mit Dimethyldichlorsilan zu 4,5-Dichlor-o-Phenylendioxydimethylsilan umgesetzt.

4.1.1. Ermittlung der thermodynamischen Daten

Um sicher zu sein, daß sich das System (5-Ring/10-Ring) bei der Meßtemperatur im Gleichgewicht befindet, wurde das NMR-Rohr über mehrere Tage, ungefähr eine Woche, bei tieferen Meßtemperaturen thermostatisiert. Kurz vor der Messung wurde das NMR-Gerät auf dieselbe Temperatur gebracht. Nachdem die Probe im Gerät war, fand die Messung über einen Zeitraum von ca. einer Stunde statt.

Aus den in Kapitel 3.5.5. festgelegten Beziehungen folgt für die Gleichgewichtskonstante K_i in Abhängigkeit von der Integrationskurve die Gleichung (1).

$$K = \frac{I_{10}}{4I_5^2 \times \text{const.}} \qquad (1)$$

Die über ΔT (Meßbereich: 50-110° C) gemittelte Reaktionsenthalpie ΔH läßt sich nach dem van't Hoff'schen Gesetz (Gleichungen XVII und XVII S.53) bestimmen. Aus den Gleichungen (2) und (3) lassen sich

die Werte für die Reaktionsentropie und für die freie Reaktionsenthalpie ermitteln.

$$\Delta S = 2{,}3 \times R \times C \qquad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (3)$$

Die Tabelle V enthält die Meßergebnisse und deren Auswertung. In der 1. Spalte sind die jeweiligen reziproken absoluten Temperaturen angegeben, bei denen die einzelnen Meßreihen durchgeführt wurden. In den folgenden zwei Spalten sind die Mittelwerte der integralen Peakintensitäten vom 5-Ring und 10-Ring angegeben. Die 4. Spalte gibt das Verhältnis der gemittelten Intensitäten von 10-Ring zum 5-Ring wieder. Die vorletzte Spalte enthält die nach Gleichung (1) S.60 ermittelten Gleichgewichtskonstanten, die letzte deren Logarithmen.

Tabelle V: Thermodynamische Daten für die Gleichgewichtsreaktion der in 4,5-Stellung am Benzolkern chlorierten Verbindung (c_{gesamt} = 0,312 molar)

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	I_5 [cm]	I_{10} [cm]	$I_{10}:I_5$	K $\left[\frac{1}{\text{Molxl}^{-1}}\right]$	log K
3,10	3,88	15,34	3,95	15,78	1,198
3,05	4,52	15,09	3,34	11,99	1,097
3,00	4,15	11,44	2,83	8,69	0.939
2,96	5,17	14,61	2,76	9,33	0,970
2,91	5,25	14,61	2,79	8,65	0,937
2,87	5,49	13,24	2,41	6,64	0,822

Fortsetzung Tabelle V:

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	I_5 [cm]	I_{10} [cm]	$I_{10}:I_5$	K $\left[\frac{1}{Molxl^{-1}}\right]$	log K
2,83	7,28	14,11	1,94	4,56	0,659
2,79	7,08	11,59	1,64	3,44	0,537
2,75	7,97	11,63	1,46	2,87	0,458
2,72	7,87	11,18	1,42	2,61	0,417
2,68	9,04	10,49	1,16	2,01	0,303
2,64	9,38	10,56	1,13	1,91	0,282
2,61	9,45	9,57	1,01	1,63	0,213
2,57	9,56	9,11	0,95	1,49	0,172
2,54	9,95	7,84	0,79	1,11	0,046

Die Abbildung 13 zeigt die graphische Darstellung der in Tabelle V angeführten Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Mit Hilfe der in Kapitel 3.7. erwähnten "linearen Regression" wurde aus der Steigung die Reaktionsenthalpie bestimmt; der y-Achsenabschnitt entspricht der Konstanten C in Gleichung (2) S.61, über die die Reaktionsentropie ermittelt wurde. Aus diesen beiden Daten berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie nach Gleichung (3) S.61.

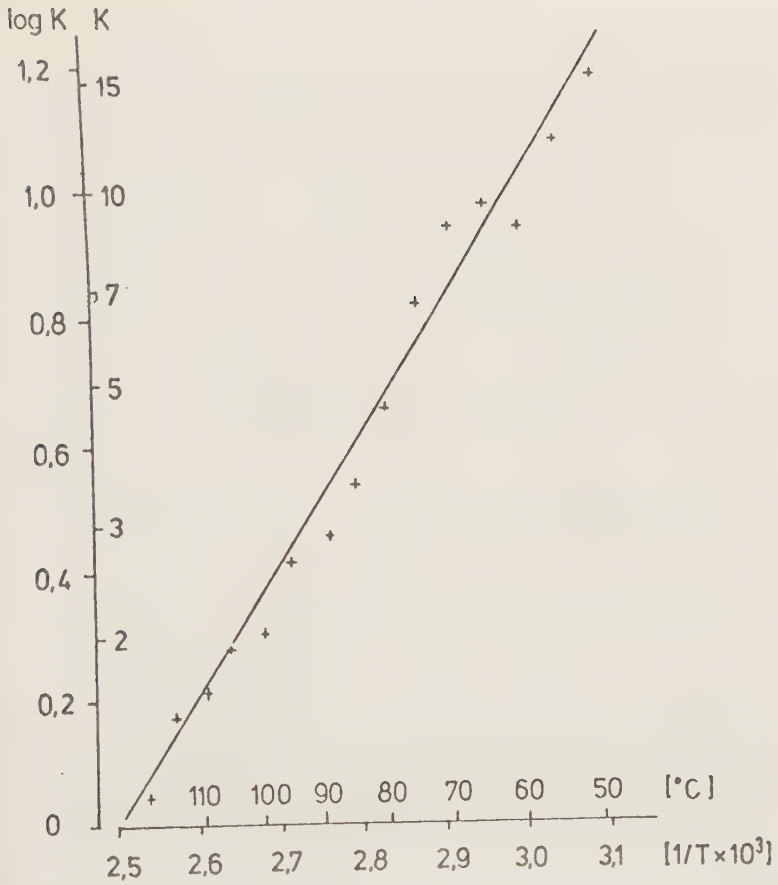


Abbildung 13

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K als log K = f(T) für das in 4,5-Stellung durch Chlor am Benzolkern substituierte System

Aus den Gleichgewichtsmessungen an der am Benzolkern in 4,5-Stellung chlorierten Verbindung ermittelten sich folgende thermodynamischen Parameter:

$\Delta H = -37,20$ [KJ] ; $r^2 = 0,98$

$\Delta S = -22,17$ [eu]

$\Delta G = -\ 9,41$ [KJ]

bei 300 K

Diese Daten werden in Kapitel 4.4.1. diskutiert.

4.1.2. Kinetische Untersuchungen

Bei der Ermittlung der kinetischen Daten der chlorierten Verbindung traten zuerst Schwierigkeiten auf, da nichts über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bekannt war. Einige Meßreihen bei 39° C lieferten nur Streuwerte, die nicht zu deuten waren. Gezielte Voruntersuchungen sollten mehr Informationen über das System vermitteln und damit zur Lösung des Problems beitragen.

Zuerst wurde die Dauer der Thermostatisierung bei 140° von 1/2 Stunde bis zu 20 Stunden variiert. Es stellte sich heraus, daß die Gleichgewichtslage in allen Fällen die gleiche war. Daraus ergab sich die Schlußfolgerung, daß eine Thermostatisierung von einer halben Stunde reichen sollte. Man konnte annehmen, daß die Gleichgewichtseinstellung bei 140° sehr rasch ist. Nun galt es

auszuschließen, daß das System bei der Abschrecktemperatur (ca. 10^{o} C) weiterreagiert. Das bei 140^{o} C über eine halbe Stunde thermostatisierte NMR-Rohr wurde schnell mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Die Meßreihe bei 39^{o} C ergab wieder nur Streuwerte. Diese Informationen wurden dahingehend interpretiert, daß die Gleichgewichtseinstellung erst bei höheren Temperaturen sinnvoll meßbar ist. Nach weiteren Voruntersuchungen stellte sich das Temperaturintervall von 70-110^{o} C als geeignet heraus. Unterhalb 70^{o} C waren die Meßergebnisse zu unzuverlässig, oberhalb 110^{o} C war der Zeitbedarf des Integrationsvorgangs gegenüber der Gleichgewichtseinstellung zu groß. Der Versuch, das Gleichgewicht durch Erhöhung der Temperatur zugunsten des 5-Rings zu verschieben, und damit die kinetischen Untersuchungen günstiger zu gestalten, war durch die thermische Beständigkeit begrenzt. Die Verbindung zersetzte sich oberhalb 145^{o} C, erkennbar an irreversibel auftretenden neuen NMR-Signalen.

Zur Überprüfung der Frage, ob sich die Erfahrungen, die an der unsubstituierten Verbindung gewonnen wurden, auf die chlorierte Verbindung übertragen lassen, wurde die Gleichgewichtseinstellung dieser Reaktion erst einmal über einen längeren Zeitraum (90 Minuten) verfolgt. Diese Messung wurde bei $71,5^{o}$ C durchgeführt. In Abbildung 14 ist die Abnahme der Konzentration des 5-Rings als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Sie zeigt eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Werte (Einzelpunkte) mit der durchgezogenen Kurve, die nach der Gleichung für das Geschwin-

digkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Rückreaktion (Kapitel 3.5.6.b) S.39) berechnet wurde.

Um zu den Aktivierungsparametern zu gelangen, mußte die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gemessen werden. In der Abbildung 15 ist die Abnahme der Konzentration des 5-Rings nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz für die Hinreaktion als $1/c_5 = f(t)$ bei den jeweiligen Meßtemperaturen dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Temperatur die Geraden steiler werden; die Geschwindigkeitskonstanten nehmen also mit zunehmender Temperatur zu. Die Abbildung 16 dokumentiert diese Zusammenhänge als graphische Darstellung nach Gleichung XIII S.45. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Aktivierungsenergie E_A und die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$ für die Dimerisierungsreaktion der chlorierten Verbindung ermittelt.

Die Tabelle VI enthält die aus den kinetischen und thermodynamischen Messungen gewonnenen Ergebnisse und deren Auswertung. Die erste Spalte enthält die Temperaturangabe als 1/T. In Spalte 2 und 3 erscheinen die Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung und deren Logarithmen. In der 4. Spalte sind die durch Verknüpfung von kinetischen und thermodynamischen Daten nach Gleichung XIV S.45 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion angegeben; die vorletzte Spalte enthält deren Logarithmen, die letzte Spalte die aus Abbildung 13 entnommenen Gleichgewichtskonstanten.

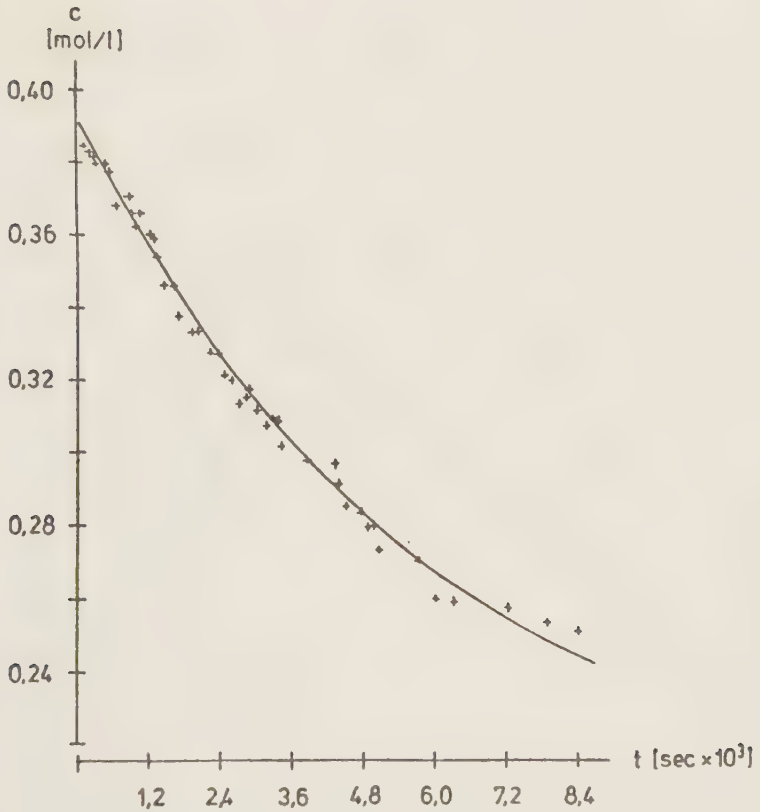


Abbildung 14

Gleichgewichtseinstellung bei der Dimerisierung des in 4,5-Stellung am Benzolkern durch Chlor substituierten Systems als $c_5 = f(t)$ nach dem Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Rückreaktion bei 71,5° C

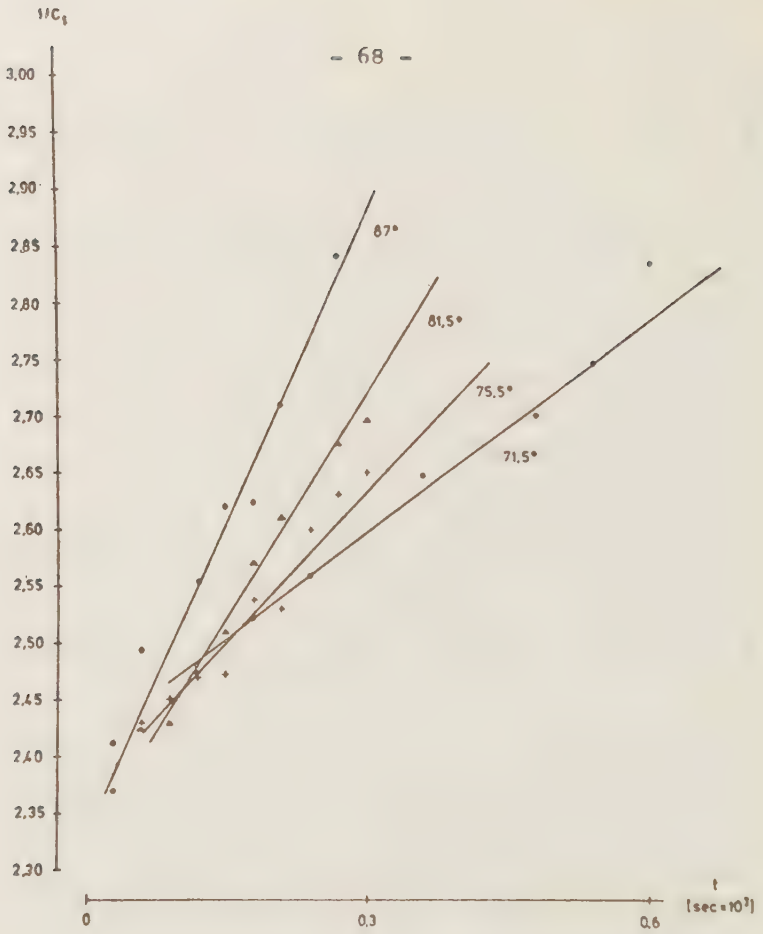


Abbildung 15

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung des in 4,5-Stellung am Benzolkern durch Chlor substituierten Systems als $1/c_5 = f(t)$ im Temperaturintervall von 71,5-106,5° C

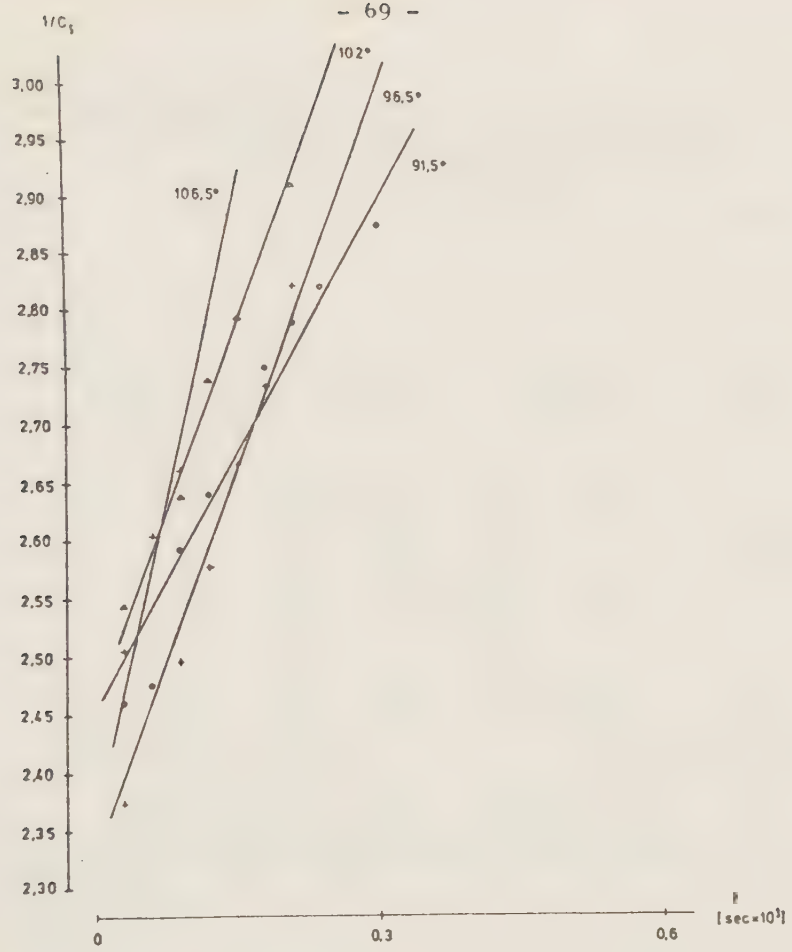


Abbildung 15

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung des in 4,5-Stellung am Benzolkern durch Chlor substituierten Systems als $1/c_5=f(t)$ im Temperaturintervall von 71,5-106,5° C

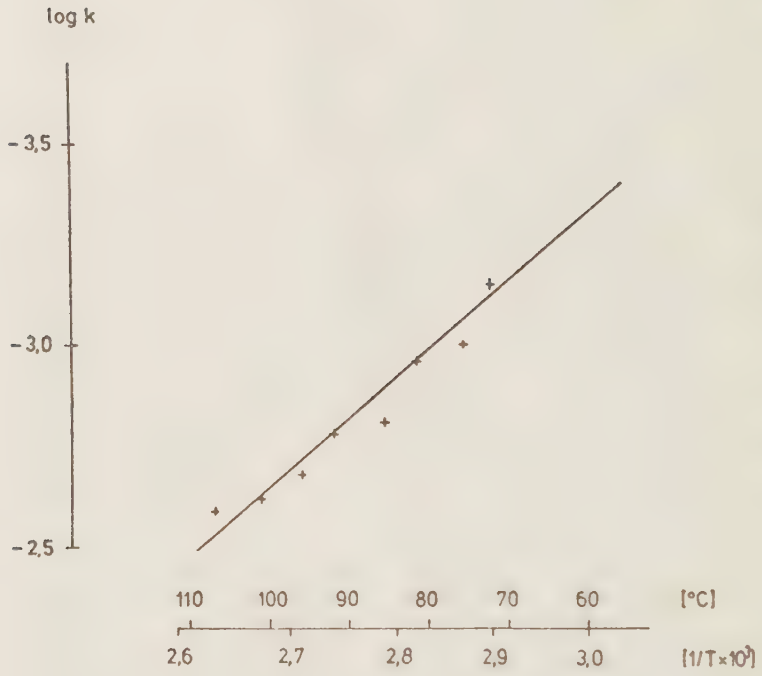


Abbildung 16

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolkern durch Chlor substituierten Verbindung als logk=f(T) im Temperaturintervall von 71,5-106,5° C

Tabelle VI: Zusammenfassung der thermodynamischen und kinetischen Daten für die Gleichgewichtsreaktion der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Chlor substituierten Verbindung

$\frac{1}{T}$ x10^3 [1/K]	k_h [$\frac{1}{Molxsec}$x10^3]	$logk_h$	k_r [$\frac{1}{sec}$x10^3]	$logk_r$	K [$\frac{1}{Molxl^{-1}}$]
2,90	0,72	-3,15	0,11	-3,96	6,55
2,87	1,00	-3,00	0,15	-3,82	6,67
2,82	1,10	-2,96	0,24	-3,62	4,58
2,78	1,60	-2,81	0,44	-3,36	3,64
2,74	1,70	-2,78	0,58	-3,24	2,93
2,71	2,10	-2,68	0,77	-3,11	2,73
2,67	2,40	-2,62	1,10	-2,96	2,18
2,63	2,60	-2,59	1,30	-2,89	2,00

Aus diesen Daten ermitteln sich folgende Aktivierungsparameter:

$$E_A = 35,57 \text{ [KJ]} , \quad r^2 = 0,93$$

$$\Delta S^{\neq}_{345K} = -44,9 \text{ [eu]}$$

Diese Ergebnisse sind in Abbildung 17 graphisch dargestellt.

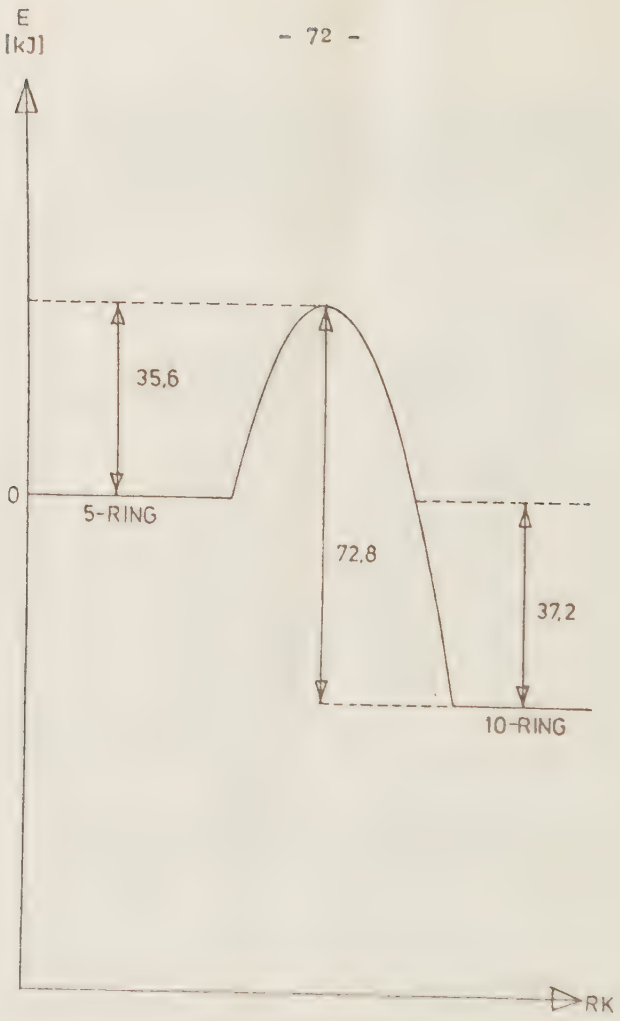


Abbildung 17

Energiediagramm für die Gleichgewichtsreaktion der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Chlor substituierten Verbindung

4.2. Das in 4,5-Stellung am Benzolring durch Brom substituierte System

Um 4,5-Dibrombrenzcatechin herzustellen, geht man am besten über den Umweg der Acetonverbindung. Brenzcatechin wird zuerst mit Aceton unter Zugabe von P_2O_5 in Äther umgesetzt. Das Produkt wird durch Zugabe von Brom in 4,5-Stellung bromiert; durch Verseifung erhält man anschließend das substituierte Brenzcatechin, das mit Dimethyldichlorsilan zu 4,5-Dibrom-o-Phenylendioxydimethylsilan abreagiert.

4.2.1. Ermittlung der thermodynamischen Daten

Beim Vergleich der ΔG-Werte der unsubstituierten Verbindung und der in 4,5-Stellung chlorierten Verbindung stellt man fest, daß der Unterschied dieser beiden Werte nicht besonders groß ist. Die Frage, inwieweit sterisch anspruchsvollere Substituenten am Benzolkern Einfluß auf die freie Reaktionsenthalpie nehmen, sollte durch nachfolgende Untersuchungen beantwortet werden. Gemessen wurde im Temperaturintervall von 50-120° C. Die Meßwerte werden wieder mit den Gleichungen XVII und XVIII (S.53), (2) und (3) (S.61) ausgewertet. Die Tabelle VII S.74 enthält die Meßergebnisse und deren Auswertung.

Tabelle VII: Thermodynamische Daten für die Gleichgewichtsreaktion der in 4,5-Stellung am Benzolring bromierten Verbindung (c_{gesamt} = 0,111 molar)

$\frac{1}{T}x10^3$ [1/K]	I_5 [cm]	I_{10} [cm]	$I_{10}:I_5$	K $\left[\frac{1}{Molxl^{-1}}\right]$	log K
3,10	4,36	9,38	2,17	15,92	1,202
3,05	4,38	9,42	2,15	15,24	1,183
3,00	6,08	10,48	1,72	11,12	1,046
2,96	4,83	8,22	1,70	10,23	1,010
2,91	5,34	7,93	1,49	8,32	0,920
2,87	7,66	6,53	1,17	5,74	0,759
2,83	5,83	6,77	1,16	5,65	0,752
2,79	10,22	8,75	0,86	3,56	0,551
2,75	9,14	8,28	0,91	3,30	0,519
2,72	9,70	7,53	0,78	3,02	0,480
2,68	8,19	5,70	0,70	2,66	0,425
2,64	11,53	6,89	0,60	2,15	0,333
2,62	11,82	5,90	0,50	1,70	0,230
2,57	12,34	6,28	0,51	1,68	0,226
2,54	11,78	5,30	0,45	1,47	0,168

Daraus lassen sich folgende thermodynamische Werte ermitteln:

$\Delta H = -36,78$ [KJ] , $\Delta S = -21,73$ [eu] , $\Delta G = -9,53$ [KJ] bei 300 K

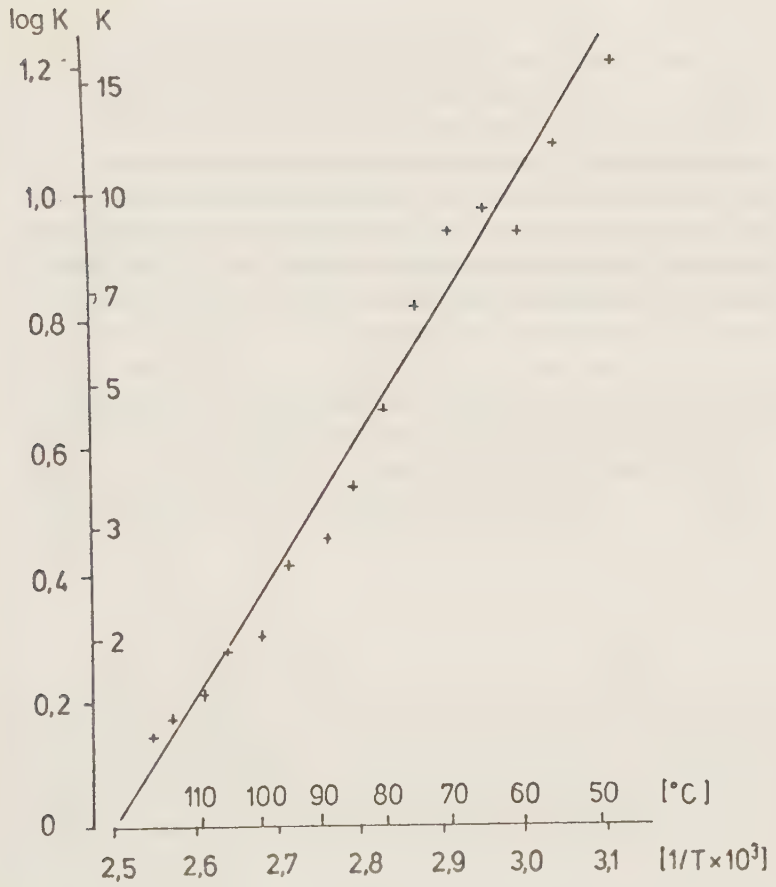


Abbildung 18

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K als log K = f(T) für das in 4,5-Stellung durch Brom am Benzolkern substituierte System

Die Abbildung 18 S.75 zeigt die graphische Darstellung der in Tabelle VII angeführten Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Mit Hilfe der in Kapitel 3.7. erwähnten "linearen Regression" wurde auch hier wieder aus der Steigung die Reaktionsenthalpie und aus dem y-Achsenabschnitt die Reaktionsentropie bestimmt. Die freie Reaktionsenthalpie wurde nach Gleichung (3) S.61 errechnet.

4.2.2. Kinetische Untersuchungen

Bei der kinetischen Untersuchung der chlorierten Verbindung stellte sich heraus, daß die Aktivierungsparameter durch die Substitution am Benzolkern relativ stark beeinflußt werden. Prinzipiell kann der Einfluß entweder auf sterische oder elektronische Effekte zurückzuführen sein. Die Untersuchung der entsprechenden Bromverbindung sollte zu einer Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten führen. Brom hat einerseits die Eigenschaft sterisch anspruchsvoller als Chlor zu sein, andererseits ist der -I-Effekt geringer als beim Chlor, wie der Vergleich der Elektronegativitäten (Pauling-Skala) zeigt:

H = 2,2 Cl = 3,16 Br = 2,96

Voruntersuchungen, wie sie in Kapitel 4.1.2. für die chlorierte Verbindung beschrieben wurden, führten zu dem Ergebnis, daß sich die bromierte Verbindung im Temperaturintervall von 65-100° C kinetisch gut untersuchen läßt. Unterhalb 65° C ist die Gleichgewichtseinstellung relativ langsam; die einzelnen Meßwerte unterscheiden sich nicht stark genug; oberhalb 100° C ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zur Dauer eines Meßvorganges zu groß.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten führt zu den Aktivierungsparametern. Die Abbildung 19 zeigt die Gleichgewichtseinstellung bei der Dimerisierung unter Berücksichtigung der Rückreaktion bei 64,5° C.

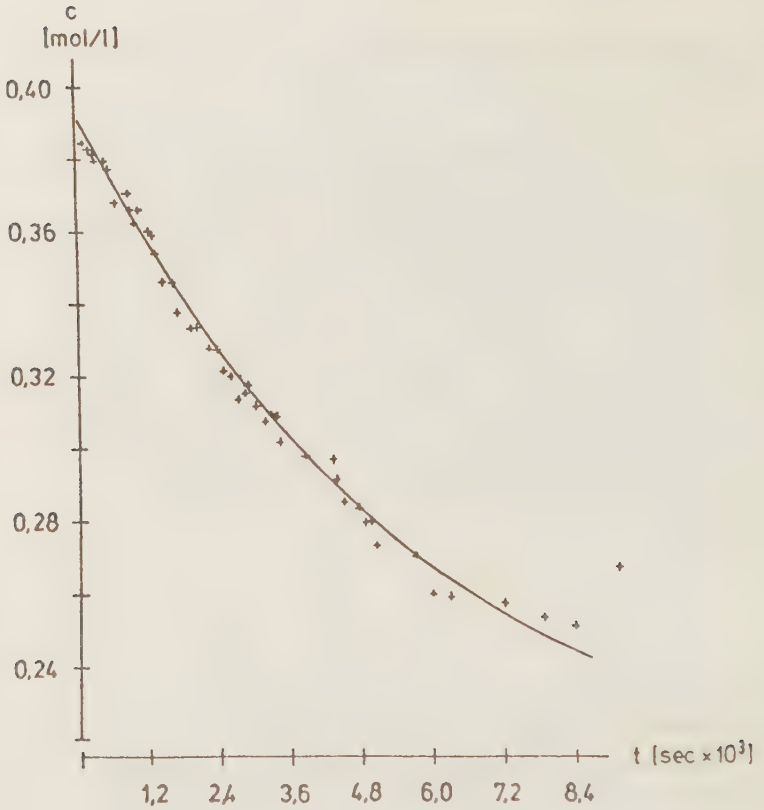


Abbildung 19

Gleichgewichtseinstellung bei der Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Brom substituierten Verbindung als $c_5 = f(t)$ nach dem Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Rückreaktion bei 64,5° C

In der Abbildung 20 S.80 und 81 erscheint die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach dem einfachen Geschwindigkeitsgesetz als $1/c_5 = f(t)$ bei den jeweiligen Meßtemperaturen. Die Abbildung 21 S.82 zeigt die graphische Darstellung der in Tabelle VIII angeführten Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur nach der Arrhenius-Gleichung.

Tabelle VIII: Zusammenfassung der thermodynamischen und kinetischen Daten für die Gleichgewichtsreaktion der in 4,5-Stellung am Benzolring bromierten Verbindung

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	k_h $\left[\frac{1}{\text{Molxsec}} \times 10^3\right]$	$\log k_h$	k_r $\left[\frac{1}{\text{sec}} \times 10^3\right]$	$\log k_r$	K $\left[\frac{1}{\text{Molxl}^{-1}}\right]$
2,96	0,47	-3,33	0,05	-4,31	9,58
2,91	0,73	-3,14	0,09	-4,03	7,83
2,87	1,04	-2,98	0,17	-3,78	6,29
2,82	1,12	-2,95	0,24	-3,62	4,69
2,78	1,57	-2,80	0,39	-3,41	4,00
2,74	1,95	-2,71	0,61	-3,22	3,20
2,71	3,12	-2,51	1,14	-2,94	2,73
2,67	3,60	-2,44	1,57	-2,80	2,29

Aus diesen Daten ermitteln sich folgende Parameter:

$$E_A = 54,30\ [\text{KJ}]\ ,\ r^2 = 0,98;\ \Delta S^{\ddagger}_{345K} = -31,20\ [\text{eu}]$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 graphisch zusammengefaßt.

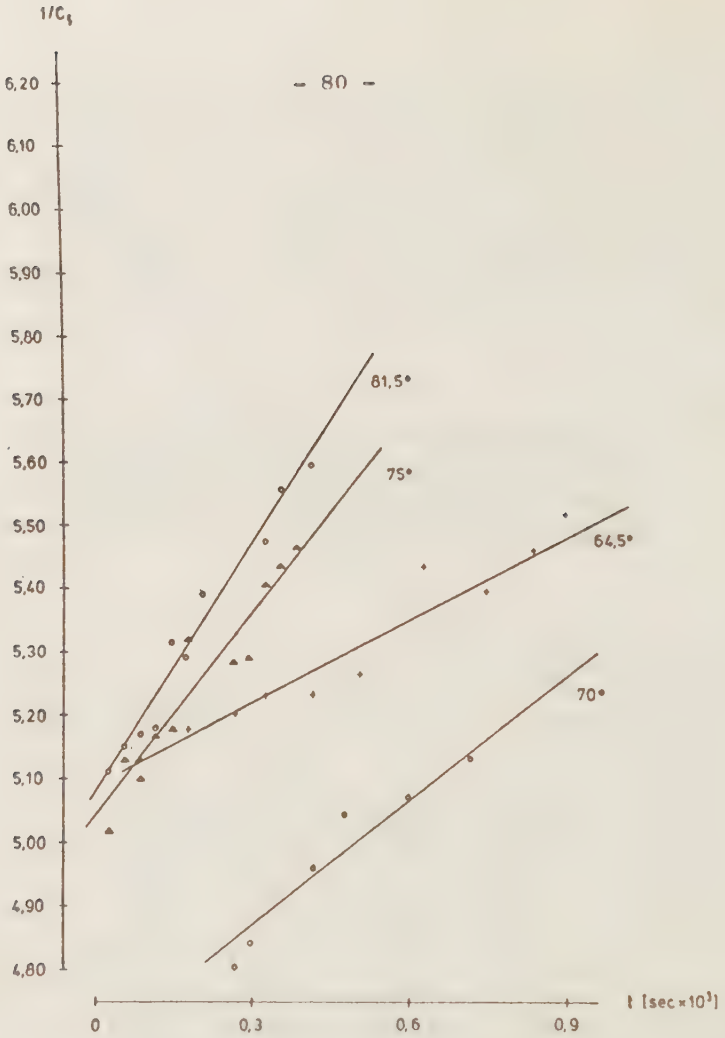


Abbildung 20

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Brom substituierten Verbindung als $1/c_5 = f(t)$ im Temperaturintervall von 64,5-101,5° C

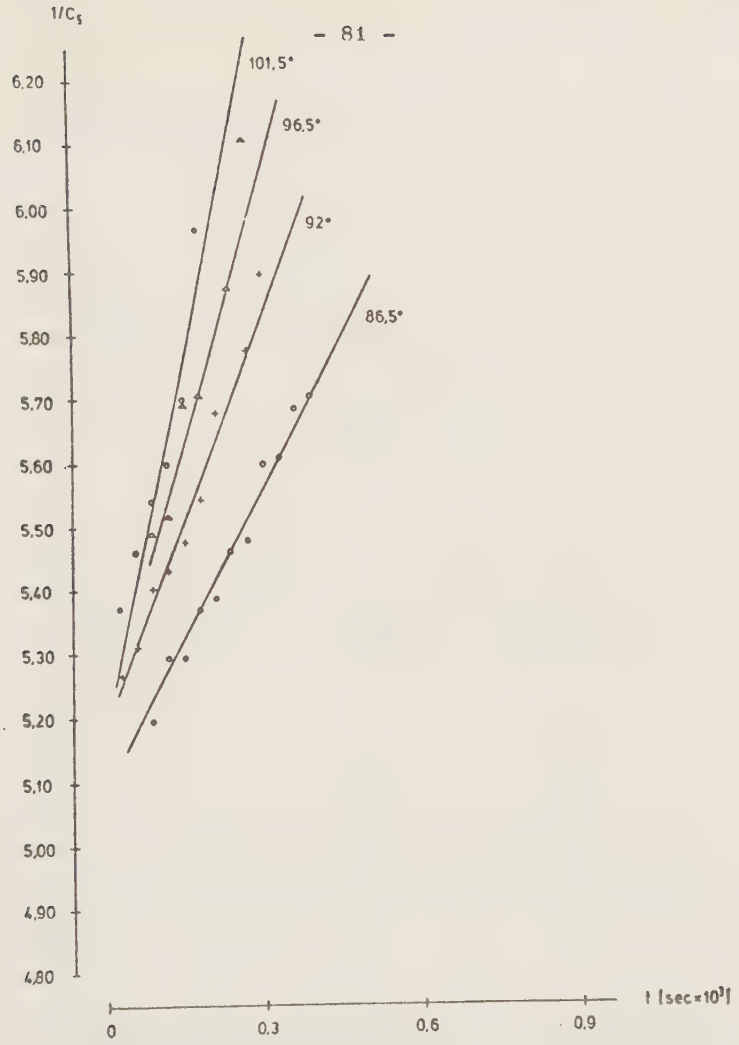


Abbildung 20

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Brom substituierten Verbindung als $1/c_5 = f(t)$ im Temperaturintervall von 64,5-101,5° C

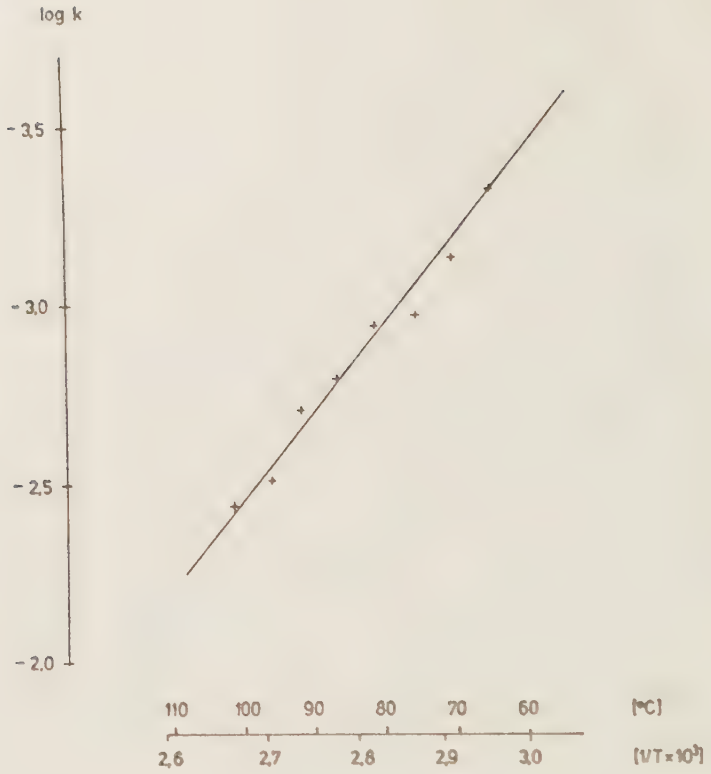


Abbildung 21

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolring bromierten Verbindung als logk=f(T) im Temperaturintervall von 64,5-101,5° C

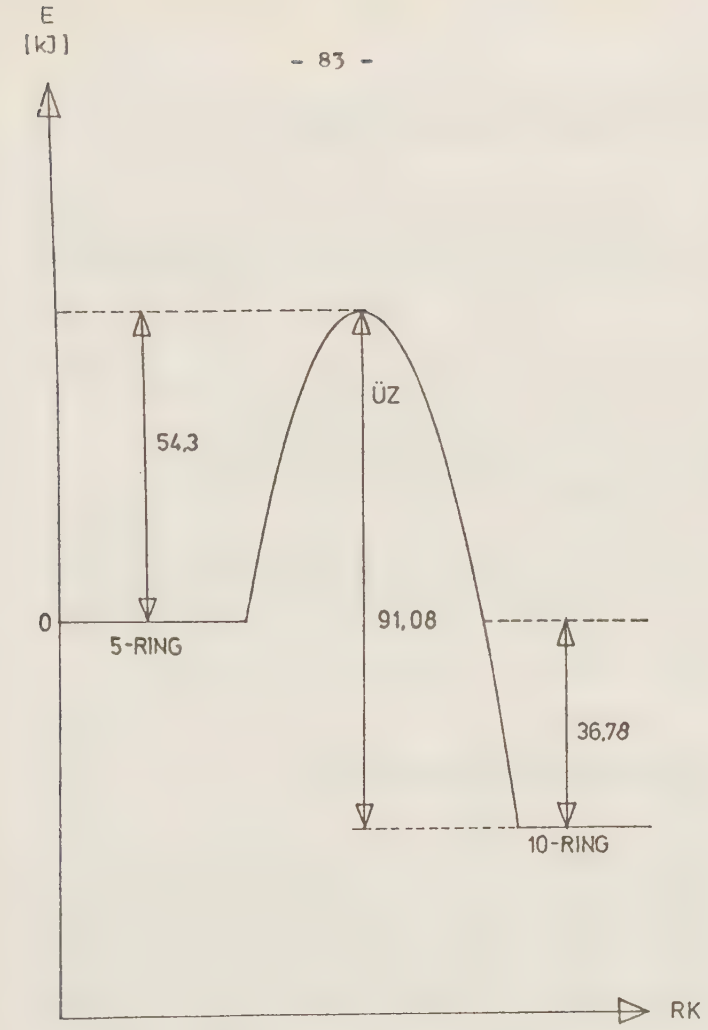


Abbildung 22

Energiediagramm für die Gleichgewichtsreaktion des in 4,5-Stellung am Benzolring bromierten Systems

4.3. Die am Benzol perfluorierte Verbindung

Die bisher vorgestellten Untersuchungen (Kapitel 4.1.. und 4.2.) haben gezeigt, daß die "ungestörte"Si-O-Bindung induktiv beeinflußt werden kann. Betrachtet man den Sauerstoff als nucleophiles Zentrum, so wird dieser Einfluß über vier Bindungen wirksam. In der am Benzolring perfluorierten Verbindung liegt eine Substanz vor, bei der man aufgrund der vergleichbaren van der Waals-Radien von Fluor und Wasserstoff keinen sterischen Effekt gegenüber dem Grundkörper erwarten sollte. Der elektronische Effekt jedoch sollte stärker als bei der bromierten und der chlorierten Verbindung sein. Erstens sind mehr und zudem elektronegativere Substituenten vorhanden, zweitens ist der Abstand zum nucleophilen Zentrum (Sauerstoff) um eine Bindung kürzer.

4.3.1. Thermodynamische Untersuchungen

Das Dimerisierungsgleichgewicht dieser Verbindung wurde im Temperaturintervall von 70-120^{0} C gemessen. Die Ergebnisse unterscheiden sich stark von denen aller anderen untersuchten Verbindungen und zwar in einer zunächst nicht erwarteten Richtung. Deshalb wurden an diesem System mehr als doppelt so viele Messungen als an den anderen vorgenommen. Alle Messungen führten zum selben Resultat.

Die Abbildung 23 S.86 zeigt die graphische Darstellung der in Tabelle IX angeführten Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur. Die Reaktionsenthalpie wurde aus der Steigung der Geraden, die Reaktionsentropie und die freie Reaktionsenthalpie wurden wieder mit den Gleichungen (2) und (3) S.61 bestimmt.

Tabelle IX: Thermodynamische Daten für die Gleichgewichtsreaktion der am Benzolring perfluorierten Verbindung (c_{gesamt} = 0,108 molar)

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	I_5 [cm]	I_{10} [cm]	$I_{10}:I_5$	K $\left[\frac{1}{Molx1^{-1}}\right]$	log K
2,91	1,51	17,57	11,64	337,3	2,528
2,87	1,49	14,93	10,02	261,2	2,417
2,83	1,84	16,71	9,08	212,3	2,327
2,79	1,94	17,90	9,22	215,1	2,334
2,75	2,23	15,33	6,87	125,1	2,097
2,72	2,66	17,43	6,55	115,1	2,061
2,68	2,69	14,63	5,44	93,8	1,972
2,64	2,75	15,30	5,56	83,2	1,972
2,61	2,84	14,80	5,21	74,0	1,869
2,58	3,71	15,29	4,12	46,8	1,670
2,54	3,53	13,01	3,68	40,1	1,603

Daraus resultieren folgende thermodynamische Werte:

ΔH = -44,85 [KJ] , ΔS = -20,39 [eu] , ΔG = -19,27 [KJ] bei 310 K

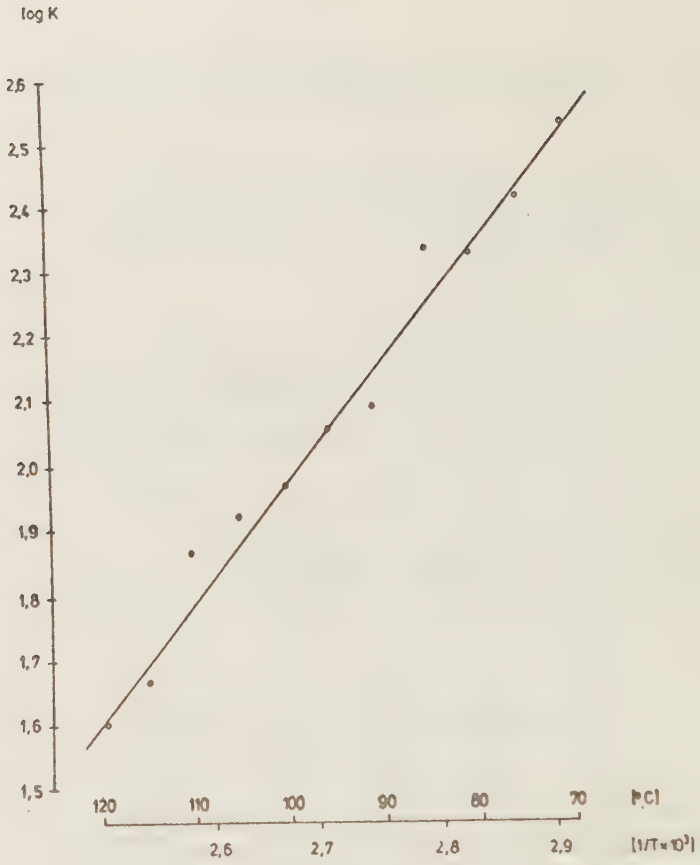


Abbildung 23

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K für das am Benzolring perfluorierte System als log K = f(T)

4.3.2. Kinetische Untersuchungen

Die Messungen wurden in einem Temperaturintervall von 80-115° C vorgenommen. Die Sonderstellung der "perfluorierten" Verbindung wird auch durch die kinetischen Parameter dokumentiert. Wie bei den thermodynamischen Untersuchungen konnten die Ergebnisse mehrmals reproduziert werden.

Die Tabelle X S.91 faßt die thermodynamischen und kinetischen Daten für die Gleichgewichtsreaktion dieser Verbindung zusammen. Die Abbildung 24 S.88 und 89 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den jeweiligen Meßtemperaturen. Auch hier wurde wieder das einfache Geschwindigkeitsgesetz für die Hinreaktion als $1/c_5 = f(t)$ zugrunde gelegt. Wie bei den vorher besprochenen Verbindungen werden die Geraden mit zunehmender Temperatur steiler; die Geschwindigkeitskonstanten werden demnach in gleicher Richtung größer. Die Abbildung 25 S.90 gibt die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelte Arrhenius-Gerade als $\log k = f(T)$ wieder.

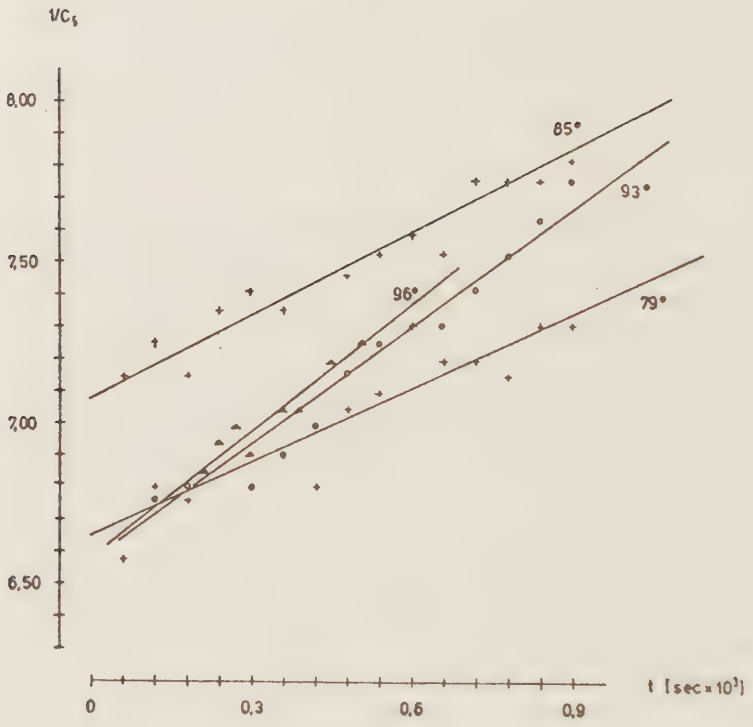


Abbildung 24

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung des am Benzolring perfluorierten Systems als $1/c_5 = f(t)$ im Temperaturintervall von 79-115° C

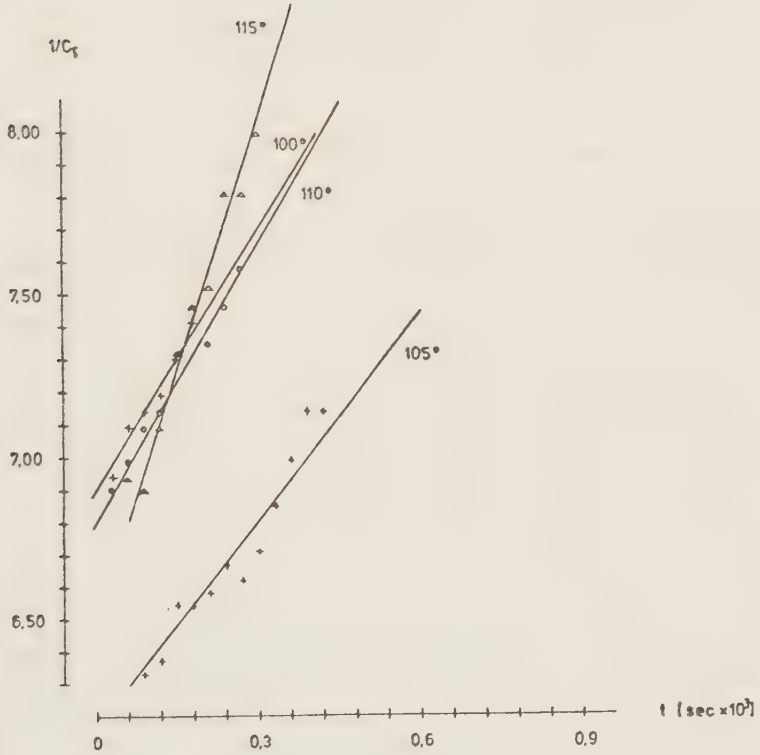


Abbildung 24

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung des am Benzolring perfluorierten Systems als $1/c_5 = f(t)$ im Temperaturintervall von 79-115° C

Abbildung 25

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Dimerisierung des am Benzolring perfluorierten Systems als log k = f (T) im Temperaturintervall von 79-115° C

Tabelle X: Zusammenfassung der thermodynamischen und kinetischen Daten für die Gleichgewichtsreaktion der am Benzolring perfluorierten Verbindung (c_{gesamt} = 0,108 molar)

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	k_h $\left[\frac{1}{\text{Molxsec}} \times 10^3\right]$	$\log k_h$	k_r $\left[\frac{1}{\text{sec}} \times 10^5\right]$	$\log k_r$	K $\left[\frac{1}{\text{Molxl}^{-1}}\right]$
2,84	0,4	-3,44	0,2	-5,72	189,7
2,79	0,8	-3,11	0,4	-5,37	177,8
2,71	1,5	-2,83	1,4	-4,85	107,2
2,68	2,5	-2,61	2,6	-4,59	95,5
2,64	2,8	-2,55	3,9	-4,41	73,0
2,58	5,1	-2,29	10,0	-4,00	51,3

Aus diesen Daten ermitteln sich folgende Aktivierungsparameter:

$$E_A = 78,67 \text{ [kJ]} \quad , \quad r^2 = 0,99$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{345K} = -18,2 \text{ [eu]}$$

Die Abbildung 26 S,92 zeigt die graphische Darstellung dieser Ergebnisse.

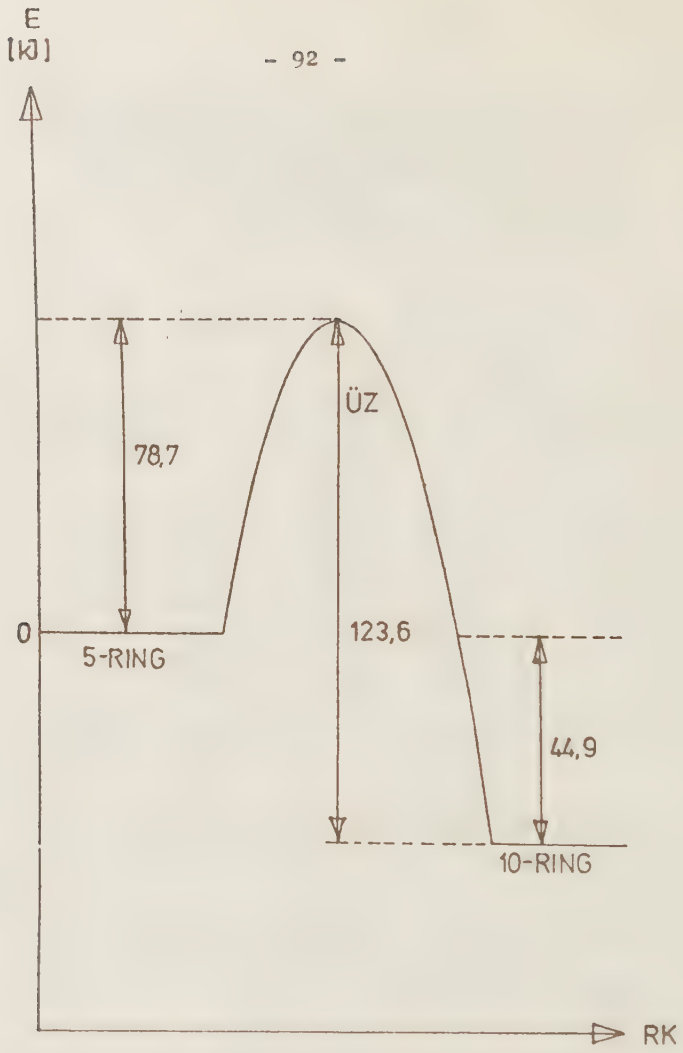


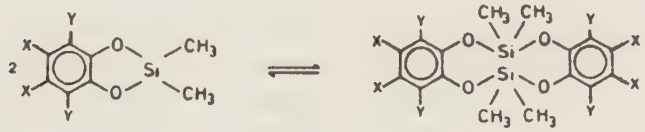
Abbildung 26

Energiediagramm für die Gleichgewichtsreaktion des am Benzolring perfluorierten Systems

4.4. Vergleich der Ergebnisse und Deutung des Substituenteneinflusses

4.4.1. Vergleich der thermodynamischen Daten

In der Tabelle XI S.94 sind die Gleichgewichtskonstanten der Dimerisierungsreaktion der Wasserstoff-, der "Perfluor"-, der Dichlor- und der Dibromverbindung zusammengefaßt.



(X = Cl,F,Br; Y = H,F)

Sie haben alle den gleichen temperaturabhängigen Gang. Die Gleichgewichtskonstanten nehmen mit abnehmender Temperatur zu, was einer Verschiebung des Gleichgewichts zum Dimeren hin bedeutet.

Tabelle XI: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Dimerisierungsreaktionen

$\frac{1}{T} \times 10^3$ [1/K]	K für die Verbindungen mit: X,Y=H	X,Y=F	X=Cl	X=Br
3,13	15,50	-	15,78	15,92
3,10	9,33	-	11,99	15,24
3,05	7,28	-	8,69	11,12
3,00	6,50	-	9,33	10,23
2,96	5,86	-	8,65	8,32
2,91	4,65	337,3	6,64	5,74
2,87	3,00	261,2	4,56	5,65
2,83	-	212,3	3,44	3,56
2,79	-	215,1	2,87	3,30
2,75	-	125,1	2,61	3,02
2,72	-	115,1	2,01	2,66
2,68	-	93,8	1,91	2,15
2,64	-	83,2	1,63	1,70
2,61	-	74,0	1,49	1,68
2,57	-	46,8	1,11	1,47

Bei tieferen Temperaturen ist also der 10-Ring gegenüber dem 5-Ring stabilisiert. Diese Stabilisierung kommt in den ΔH-Werten zum Ausdruck, die zusammen mit den ΔS-Werten und den ΔG-Werten in Tabelle XII zusammengestellt sind. Dabei wurde der ΔH-Wert (H_{10-5}) durch kinetische Verfolgung der Zerfallsreaktion ermittelt.

Tabelle XII: Vergleich der thermodynamischen Daten

	H_{10-5} 1)	H_{5-10} 2)	(F)	Cl	Br
ΔH [KJ]	40,42	-43,89	-44,85	-37,20	-36,78
ΔS [eu]		-26,30	-20,39	-22,20	-21,73
ΔG [KJ] 300K		-10,91	-19,27	- 9,41	- 9,53

1) kinetisch ermittelt, 2) thermodynamisch ermittelt

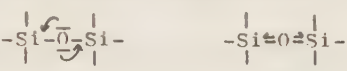
Bei der Reaktion werden formal gleich viele Si-O-Bindungen gebildet und gespalten. Der Energieunterschied muß daher in erster Linie der 5-Ringspannung zugeordnet werden. Zusätzlich können unterschiedliche Konformationen im 10-Ring und p_π-d_π-Bindungsanteile ins Spiel kommen. Die Fehlergrenze liegt knapp unter $\pm$ 5% der Einzelwerte der Reaktionsenthalpien, deren Absolutwerte relativ klein sind. Dementsprechend sind die ΔH-Werte der Grundverbindung und der "perfluorierten" Verbindung einerseits und der Chlor- und Bromverbindung andererseits innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Unterschiede zwischen beiden Gruppen betragen 6-8 [KJ/Mol]; sie liegen außerhalb der Fehlergrenze und könnten durch Konformationsunterschiede und unterschiedliche p_π-d_π-Bindungsanteile hervorgerufen werden. Ohne genaue Kenntnisse der auftretenden Konformeren kann eine gesicherte Aussage nicht gemacht werden.

Für eine einfache Dimerisierungsreaktion erwartet man, daß die Entropieänderung im wesentlichen durch den Übergang von zwei Monomeren in ein Dimeres bedingt ist. Diese Erwartung ist für die Fluor-, Chlor- und Bromverbin-

dung auch experimentell erfüllt. Die Entropieabnahme dieser drei Verbindungen unterscheidet sich nur um maximal 5% vom Mittelwert. Für die unsubstituierte Verbindung ist sie allerdings wesentlich größer. Betrachtet man Enthalpie und Entropie gemeinsam, so kommt man zu dem Schluß, daß die Effekte unterschiedliche Ursachen haben müssen. Zu einer in sich konsistenten Deutung gelangt man mit der Annahme, daß die höhere Reaktionsenthalpie bei der Dimerisierung der unsubstituierten Verbindung darauf beruht, daß das Dimere weniger dafür aber stabilere Konformationen hat. Im Einklang damit steht der größere Entropieverlust der unsubstituierten, im Vergleich zu den halogenierten Verbindungen. Bei der Fluorverbindung sollte die relativ große Reaktionsenthalpie hingegen mit einer stärkeren Änderung der p_π-d_π-Bindungsanteile der Si-O-Bindung zu erklären sein. Diese Änderung im Doppelbindungsanteil sollte sich nicht auf die Entropieänderungen auswirken. Bei den halogenierten Verbindungen sollten mehrere Konformationen des 10-Rings möglich sein; dies entspricht einer geringeren Entropieabnahme.

Da die Dimerisierung unter Spaltung und Bildung von Si-O-Bindungen verläuft, sollen deren Bindungscharakter und Substituenteneinflüsse auf diese Bindung kurz skizziert werden. Das Siliciumatom hat als Element der 2. Achter-Periode energetisch tief liegende unbesetzte 3d-Niveaus. In Bindung mit einem Partner, der wie Sauerstoff einsame Elektronenpaare besitzt, werden nicht nur die 3s- und die 3p-Elektronen des Siliciums als sp^3-Hybrid beansprucht. Es können teilweise auch die freien Elektronenpaare vom Sauerstoff in unbesetzte

3d-Orbitale des Siliciumatoms hineingezogen werden. Nach Noll[18] sollen das $d_{x^2-y^2}$- und das d_{z^2}-Orbital die beste Überlappung mit den p-Bahnen des Sauerstoffs ermöglichen. Der Doppelbindungsanteil:



führt dazu, daß der Si-O-Bindungsabstand verkürzt und der Bindungswinkel am Sauerstoff aufgeweitet wird. Substituenten beeinflussen den Doppelbindungscharakter und dementsprechend auch Bindungsabstand und Bindungswinkel. Je nachdem, ob in Siloxanen die Kohlenwasserstoffreste oder andere Substituenten als Elektronendonatoren oder -acceptoren wirken, wird im ersten Fall die Si-O-Bindung geschwächt, im zweiten Fall verfestigt. IR- und Ramanspektroskopische Untersuchungen an Hexamethyldisiloxan, in dem schrittweise symmetrisch 2,4 und schließlich alle 6 Methylgruppen durch Chloratome ersetzt sind, zeigen deutlich Verschiebungen der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen Si-O-Si nach höheren Frequenzen[19]. Der Effekt der Bindungsverfestigung ist so stark, daß die gegensinnige Wirkung der größeren Masse des Halogens - verglichen mit derjenigen der Methylgruppe - überkompensiert wird. Analoge Effekte beobachtet man in den IR-Spektren solcher Siloxane, in denen die Substitution durch Halogen nicht direkt am Silicium, sondern am α-Kohlenstoffatom vorgenommen wurde[20].

Im vorliegenden Fall liegt als Strukturelement nicht Si-O-Si sondern Si-O-C vor. Wegen der Verwandtschaft dieser beiden Strukturelemente sollten obengenannte Überlegungen auf die hier untersuchten Verbindungen anwendbar sein, da zumindest eine Si-O-Bindung vorhanden ist. Dabei ist

zu beachten, daß Substituenteneinflüsse beim 5-Ring wegen der relativ hohen Ringspannung weniger ins Gewicht fallen sollten; im 10-Ring jedoch sollten die Effekte deutlich erkennbar sein.

Die Werte der freien Reaktionsenthalpie ergeben sich aus der Gibb'schen Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Bei den untersuchten Verbindungen sind die Werte für die unsubstituierte, die Chlor- und die Bromverbindung sehr ähnlich. Offensichtlich kompensiert sich der Konformationseinfluß auf ΔH und ΔS weitgehend. Für die Fluorverbindung ergibt sich ein wesentlich größerer ΔG-Wert. Dieser Effekt wird auch bei den Gleichgewichtskonstanten deutlich sichtbar; sie liegen um mehr als den Faktor 10 höher als bei den anderen Verbindungen.

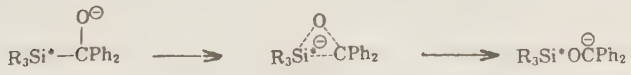
4.4.2. Vergleich der kinetischen Daten

In der Tabelle XIII S.99 sind die Aktivierungsparameter für die Dimerisierung der Wasserstoff-, der "Perfluor"-, der Dichlor- und der Dibromverbindung zusammengefaßt. Außerdem wurden die Aktivierungsparameter der Rückreaktion am Beispiel der unsubstituierten Verbindung mit in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle XIII: Aktivierungsparameter für die Gleichgewichtsreaktion der unsubstituierten Verbindung und für die am Benzolring substituierten Verbindungen

	H_{10-5}	H_{5-10}	(F)	Cl	Br
E_A [KJ]	104,00	61,07	78,67	35,57	54,30
$\Delta S^{\neq}$ [eu]	-1,53	-27,30	-18,20	-44,92	-31,20

Leider findet man in der Literatur nur wenige Arbeiten, in denen Aktivierungsparameter für vergleichbare Systeme erscheinen. An zwei Beispielen, die als gemeinsames Kriterium ein 5-fach koordiniertes Siliciumatom im Übergangszustand haben, soll gezeigt werden, daß oben angeführte Daten sinnvoll erscheinen: Die Zerfallsreaktion des 10-Rings läßt sich mit der von A.G. Brook[21] beschriebenen Umlagerungsreaktion, für die folgendes Schema angegeben wird, vergleichen:



Für diese Umlagerung gibt Brook Aktivierungsenergien von 115,6 bis 124 [KJ/Mol] und Aktivierungsentropien von -2 bis -16 [eu] in Abhängigkeit von R an. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die hier ermittelten.

Die negative Aktivierungsentropie von -1,53 [eu] für den Zerfall des 10-Rings läßt sich mit einem Verlust an Konformationsentropie beim Übergang vom 10-Ring zum 5-fach koordinierten Übergangszustand erklären.

Bei der Dimerisierung liegen bezüglich des Mechanismus ähnliche Verhältnisse vor, wie sie E.D. Hughes[22] für die Alkoholyse und Hydrolyse von Siliciumhalogeniden beschreibt. Die Aktivierungsparameter deuten auf einen vergleichbaren Übergangszustand. Hughes spricht von einem modifizierten S_N-2 Mechanismus, in dem der bindungsbildende Einfluß überwiegt. In Anlehnung an diese Formulierung könnte der erste Schritt der Reaktion als nucleophiler Angriff eines "freien" Elektronenpaares von Sauerstoff auf leere d-Orbitale am Siliciumatom beschrieben werden. Daraus resultierte ein 5-fach koordinierter aktivierter Zustand, der zum 10-Ring abreagiert. Ein Mechanismus, bei dem beide Schritte synchron verlaufen, kann durch kinetische Untersuchungen allein nicht ausgeschlossen werden. Die Zeitgesetze sind mit dem für diese Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus[8] im Einklang.

Wesentlich schwerer sind die Unterschiede der Aktivierungsparameter innerhalb der Tabelle XIII zu deuten. Es fällt jedoch auf, daß die Reihe der Aktivierungsenergien der Reihe der Aktivierungsentropien genau entgegengesetzt ist:

$$E_A: \quad F > H > Br > Cl$$

$$\Delta S^{\neq}: \quad F < H < Br < Cl$$

Außer dem Einfluß der Substitution am Benzolring sollten nun weitere zu dieser Verbindungsklasse gehörenden Substanzen dargestellt und untersucht werden.

5. Ligandenaustauschreaktion als Arbeitshypothese für die Darstellung weiterer zu dieser Verbindungsklasse gehörenden Systeme

Verschiedenartige Liganden am Siliciumatom können unter bestimmten Bedingungen gegeneinander ausgetauscht werden. Die Reaktionen führen zu Gleichgewichten, die entweder durch Coproportionierung von zwei oder mehreren verschieden substituierten Silanen oder durch Disproportionierung einer Molekülart erreicht werden. Sowohl organische als auch anorganische Liganden sind untereinander austauschbar. Je ein Beispiel für den Austausch organischer und anorganischer Liganden sei erwähnt.

Durch fünfstündiges Erhitzen von äquimolaren Teilen Tetraäthylsilan und Tetra-n-propylsilan auf 175° C unter Zusatz von 2,5 Mol% Aluminiumchlorid entsteht ein Gemisch von Äthyl-n-propylsilanen[23]. Tetraphenylsilan reagiert mit Siliciumtetrachlorid unter Erhitzen auf 300-400° C im geschlossenen Gefäß zu verschiedenen Phenylchlorsilanen[24].

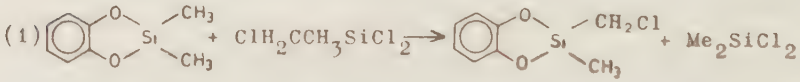
Im Zusammenhang mit den bisher beschriebenen Untersuchungen an Monomeren/Dimeren-Gleichgewichten erschien es sinnvoll, die Coproportionierungsreaktion zur Darstellung weiterer geeigneter Systeme heranzuziehen. Diese Systeme sollten sich von den vorher beschriebenen Verbindungen dahingehend unterscheiden, daß sie Substituenten entweder an der Methylgruppe oder andere Substituenten direkt am Siliciumatom enthalten, um deren Einfluß auf Dimerisierungsgleichgewichte untersuchen zu können. Folgendes Reaktions-

schema sollte zu neuen o-Phenylendioxysilolen führen:

Als Ausgangsverbindung wurde das unsubstituierte 2,2-Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol verwendet, weil dies experimentell am einfachsten zugänglich ist. Darüber hinaus war aus den Untersuchungen der Gleichgewichtsreaktionen 2 Monomer/Dimer bekannt, daß diese Verbindung thermisch besonders stabil ist.

5.1. Darstellung der Verbindung 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol

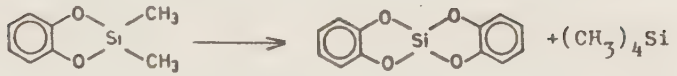
Außer 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol wurde Chlormethylmethyldichlorsilan als Ausgangskomponente für diese Reaktion gewählt. Folgende Reaktion sollte ablaufen:



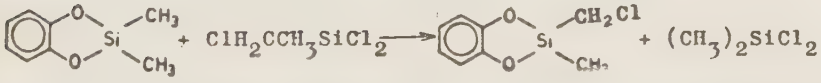
A B

Eine Reaktionsmischung mit den beiden Ausgangskomponenten A und B stellt bezüglich der Aquilibrierungsgleichgewichte ein schwer überschaubares System dar. Es können Coproportionierungs- und Disproportionierungsreaktionen ablaufen. Durch Voruntersuchungen an 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol konnte lediglich

die Disproportionierung (2)

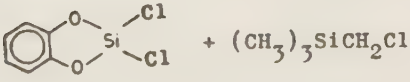
(2) 

bei Reaktionstemperaturen bis zu 380° C sicher ausgeschlossen werden. Über die Disproportionierung von Chlormethylmethyldichlorsilan ist nichts bekannt. Betrachtet man die Reaktionsmöglichkeiten der Ausgangskomponenten unter dem Aspekt der Coproportionierung, so sind in erster Linie die Produkte I-VIII zu diskutieren.

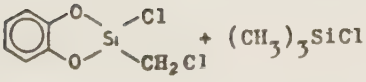


A B I II

III IV



V VI



VII VIII

Als einfache Methode, um experimentelle Hinweise über das Einsetzen einer Reaktion zu bekommen, wurde die NMR-Spektroskopie verwendet. In einem Ausgangsgemisch von A und B treten abgesehen von den aromatischen Protonen vier verschiedene Protonensorten auf: a=CH_3 (10-Ring), b=CH_3 (5-Ring), c=CH_3 (Chlormethylmethyldichlorsilan) und d=CH_2 (Chlormethylmethyldichlorsilan); a und b lassen sich temperaturabhängig in ihrer Intensität verschieben. Mit beginnendem Ligandenaustausch müßte sich die Zahl der Protonen-Signale erhöhen.

Experimentell wurde dabei folgendermaßen verfahren: Proben von 85 mg o-Phenylendioxydimethylsilan (0,5 mMol) und 9 mg Chlormethylmethyldichlorsilan (leichter Überschuß) wurden in ca. 1 ml Toluol gelöst und in NMR-Rohre gefüllt. Anschließend wurden diese Rohre unter Vakuum abgeschmolzen. Sie wurden im Trockenschrank erhitzt. Bei einer Steigerung der Temperatur auf über 130° C erschienen innerhalb kurzer Zeit (ca. eine Stunde) eine Vielzahl neuer Protonen-Resonanzen. Bei 125° C bleibt die Reaktion überschaubar; der Zeitbedarf war allerdings mit mindestens 20 Tagen sehr groß. Nach dieser Reaktionszeit wurden keine Änderungen der Signalintensitäten mehr festgestellt. Die neuen Signale waren teilweise temperaturabhängig bezüglich ihrer Intensitäten verschiebbar.

Damit war der Nachweis geführt, daß ein Ligandenaustausch stattfindet. Eine weitergehende Interpretation war dagegen wegen der Vielfalt der möglichen Reaktionsprodukte (I-VIII und weitere) nicht möglich. Eine Einschränkung wäre möglich unter der Annahme, daß unter den mildesten Reaktionsbedingungen nur Produkte auftreten, bei denen

nur ein Ligand ausgetauscht ist, demnach wären die Produkte I bis IV wahrscheinlicher als die Produkte V bis VIII und weitere, nicht aufgeführte. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurde der Ligandenaustausch unter dem Gesichtspunkt betrachtet, neue 5-Ringsysteme herzustellen, die ihrerseits wieder Monomeren/Dimeren-Gleichgewichte eingehen können. Dies bedeutet, daß neben neu auftretenden Protonen-Signalen, die den Ligandenaustausch als solchen anzeigen, vor allem neue temperaturabhängige reversible Verschiebungen der Intensitäten wichtig waren. Solche Gleichgewichte sind von den zu erwartenden Produkten nur bei den Verbindungen I und III möglich. Aus der Tatsache, daß temperaturabhängige Intensitätsveränderungen beobachtbar waren, geht hervor, daß das Produkt I auf alle Fälle mit entstanden sein muß.

Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurde ein Versuch im präparativen Maßstab bei 125° C durchgeführt. Zur experimentellen Durchführung wurden vom Glasbläser Bombenrohre (Volumen ca. 200 ccm) gemäß untenstehender Skizze angefertigt. Diese wurden an die auf S.29 skizzierte Abschmelzapparatur geschmolzen und über das auf gleicher Seite beschriebene Gabelstück unter Stickstoff mit einer vorher vorbereiteten Lösung beschickt.

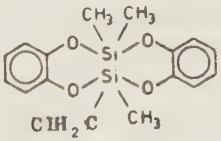
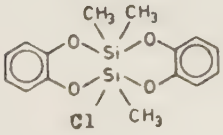
Die Lösung bestand aus 6,6 g (40 mMol) o-Phenylendioxydimethylsilan und 8 g (40 mMol) Chlormethylmethyldichlorsilan in 100 ml Toluol. Nach dem Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff wurde unter Hochvakuum abgeschmolzen. Nach diesen Vorbereitungen konnte die Reaktion in einem schräggestellten Röhrenofen durchgeführt werden, wobei sich ca. 1/3 des längeren Stickstoffansatzes (a) außerhalb des Ofens befand. Die zufällige Wahl des Röhrenofens stellte sich als sehr wertvoll heraus. Nach einem Tag konnte nämlich im oberen Teil des Reaktionsgefäßes die Bildung eines Festkörpers beobachtet werden. Damit ergab sich die Möglichkeit, durch Anlegen eines Temperaturgradienten die Ausbeute zu erhöhen. Durch die geringere Löslichkeit des ausgeschiedenen Produkts wurde dies aus dem Äquilibrierungsgleichgewicht gezogen. Zur Aufarbeitung wurde der längere Stickstoffansatz (a) (siehe Skizze S.105) mit einem Glasschneider angeritzt und anschließend in einem übergestülpten Schlauch im trockenen Stickstoffstrom aufgebrochen. Danach wurde der Ansatz (b) unter strömendem Stickstoff abgebrochen und die Lösung in einen Schlenkkolben umgefüllt. Diese Methode gewährleistet optimalen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde viermal mit n-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen (HV) sublimiert das Produkt bei 80-85^{0} C Ölbadtemperatur bei ca. 10^{-4} Torr. Im Vergleich dazu siedet die Ausgangsverbindung 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol bei 108^{0} C bei 15 Torr. Nach diesen Reinigungsoperationen betrug die Ausbeute nur noch 1,5 g. Da an dieser Substanz physikalisch-chemische Messungen vorgenommen werden sollten, wurde auf eine weitgehende Reinigung mehr Gewicht ge-

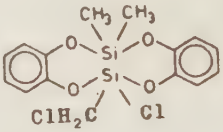
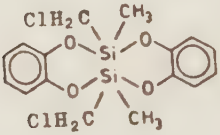
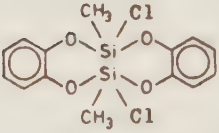
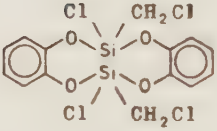
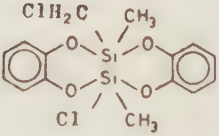
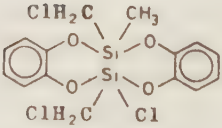
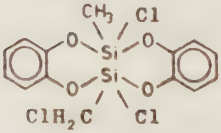
legt als auf die Optimierung der Ausbeute.

5.1.1. Charakterisierung des Reaktionsprodukts

Mit den bei den Voruntersuchungen diskutierten Einschränkungen kommen als mögliche Reaktionsprodukte in erster Linie nur I und III, mit viel geringerer Wahrscheinlichkeit noch VII in Frage. Weitere Untersuchungen sollten nun zu Kriterien führen, die eine Entscheidung erlaubten, welches dieser drei möglichen Produkte entstanden ist. Das Vorliegen einer Mischung erscheint wegen der Einheitlichkeit bei der Sublimation unwahrscheinlich.

Molekulargewichtsbestimmungen (Hewlett Packard 301 A) ergaben einen Mittelwert von 405 (400,404,411). Das Produkt sollte demnach überwiegend dimer vorliegen. Es ist jedoch mit Monomeren/Dimeren-Gemischen zu rechnen. Nachstehend sind sämtliche möglichen Dimeren dieses Systems aufgelistet.

Entstanden aus den Monomeren S.103	Dimer	Molekulargewicht
A + I	 IX	366
A + III	 X	352

Entstanden aus den Monomeren S.103	Dimer		Molekulargewicht
A + VII		XI	386
I + I		XII	400
III + III		XIII	372
VII + VII		XIV	442
I + III		XV	386
I + VII		XVI	420
III + VII		XVII	406

Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze bei der Molekulargewichtsbestimmung lassen sich die Verbindungen IX,X und XIII ausschließen. Die für XIV und XVI zu niedrigen experimentellen Werte könnten mit einem Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht zusammenhängen.

Die experimentell ermittelten Analysendaten für Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium sollten durch Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Werten für die Verbindungen XI,XII,XIV,XVI und XVII zu einer weiteren Selektion führen.

Analyse (C,H,Si)

gefunden	berechnet für:				
	XI,XV	XII	XIV	XVI	XVII
C = 48,22%	46,63	48,0	38,01	42,86	41,38
H = 4,53%	4,15	4,5	2,71	3,57	3,20
Si = 13,82%	14,51	14,0	12,67	13,33	13,79

Bei den Verbindungen XIV,XVI und XVII ist die Abweichung der berechneten Analysendaten von den experimentell bestimmten Werten zu groß. Sie können deshalb sicher ausgeschlossen werden. Die mit Abstand beste Übereinstimmung liegt bei der Verbindung XII vor; XI und XV können jedoch bei großzügiger Auslegung der Fehlergrenze nicht ausgeschlossen werden. Beim Vergleich der Verbindungen XI,XII

und XV stellt man fest, daß XI und XV Isomere sind. Durch spektroskopische Untersuchungen sollte man ihre eventuelle Anwesenheit im Reaktionsprodukt neben XII erkennen können.

5.1.2. Spektroskopische Daten und ihre Intepretation

5.1.3. Das IR-Spektrum

Außer zusätzlichen Absorptionsbanden bei 620 cm^{-1} und 695 cm^{-1}, die einer C-Cl-Schwingung zugeordnet werden müssen, unterscheidet sich dieses Spektrum (siehe Tabelle XIV und Anhang 9) nur geringfügig von dem der Ausgangskomponente 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (Tabelle I S.24). Die C-Cl-Schwingungen sind mit den drei Verbindungen XI,XII und XV vereinbar, da jedoch die Si-Cl-Absorptionen bei 505 cm^{-1} und 699 cm^{-1} fehlen, sollte auch nach dem IR-Spektrum die Verbindung XII entstanden sein, die auch hinsichtlich der C-,H- und Si-Analysen ausgezeichnet war.

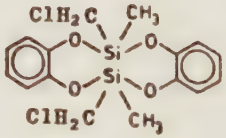
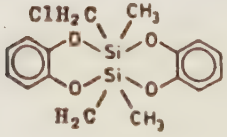
Tabelle XIV: IR-Absorptionsbanden des in Kapitel 5.1. dargestellten Produkts

Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Zuordnung für 2,2 Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol nach Allcock[7]	
470	C-H_3		
533	C-H_3		
553	C-H_3		
620	C-Cl		
670	C-Cl		
740-50	o-subst. Aryl	751	o-subst. Aryl
805-10	Si-CH_3		
851	Si-CH_3		
920-27	Si-O-Aryl	900-1000	Si-O-Aryl
960-70	Si-O-Aryl		
1038	Si-O-C 5-Ring	1035	Si-O-C 5-Ring
1103	Si-O-C	1109	Si-O-C
1112			
1220-22	Aryloxy	1220	Aryloxy
1298	Aryloxy	1284	Aryloxy
1495-1505	Aryl	1498	Aryl
1585-1600	Aryl	1590	Aryl

5.1.4. Das Massenspektrum

Tabelle XV zeigt das Massenspektrum dieses Reaktionsprodukts, Tabelle XVI die darin auftretenden metastabilen peaks. Daraus geht die eindeutige Entscheidung zugunsten der Verbindung XII, also dem Dimeren von 2-Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol hervor, in Übereinstimmung mit den vorhergenannten Untersuchungsmethoden. Die Verbindungen XI und XV mit dem Molekulargewicht 386 sind nicht mit dem Molekülion m/e = 400 vereinbar. Auch sind die Fragmente m/e = 365 und m/e = 165 aus den Verbindungen XI und XV unvorstellbar; es müßten Bruchstücke mit der Masse 21 abgespalten werden. Die berechneten metastabilen peaks (Tabelle XVI), in der Regel ein sicherer Beweis für die richtige Zuordnung von Spaltungsprozessen, stimmen sehr gut mit den gefundenen überein. Für die Verbindungen XI und XV ließen sie sich nur mit Zusatzannahmen erklären.

Tabelle XV: Massenspektrum von 2 Chlormethyl 2 methyl-1.3.2. benzodioxasilol und seinem Dimeren

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teil
400	84,2		2 M^+
365	56,1		2 M^+-Cl

Fortsetzung Tabelle XV:

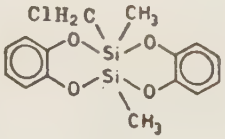
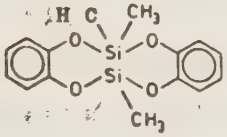
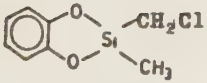
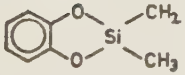
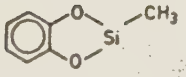
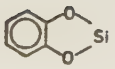
m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teil
351	100		$2\ M^+-CH_2Cl$
315	23,7		$2\ M^+-CH_2Cl/HCl$
200	85,3		M^+
165	16,3		M^+-Cl
151	100		M^+-CH_2Cl
136	48,9		M^+-CH_2Cl/CH_3

Tabelle XVI: Metastabile peaks im Massenspektrum von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol

$m^*_{gef.}$	$m^*_{ber.}$	mögl. Zerfall M^+ T	elimin. Neutralteil
282,7	282,7	351-36----315	HCl
114,1	114,1	200-49----151	CH_2Cl
122,4	122,4	151-15----136	CH_3

$m^*_{ber.} = \frac{T^2}{M^+}$; M^+ = Mutterion, T = Tochterion

5.1.5. Das NMR-Spektrum

Alle bisher vorgestellten Untersuchungsmethoden sind im Einklang damit, daß 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol bei der Ligandenaustauschreaktion entstanden ist. In der Tabelle XVII (siehe auch Anhang 9) werden die Protonen-Signale des isolierten Produkts angegeben. Dabei erscheinen in der 1. Spalte die Verschiebungen gegenüber TMS als internem Standard. Die Spalten zwei und drei enthalten die relativen Intensitäten der Resonanzen bei zwei verschiedenen Meßtemperaturen (60^o und 140^o C). Die temperaturabhängige Intensitätsänderung ist reversibel. Der Schwerpunkt des Aromaten-Multipletts bei -407 Hz unterscheidet sich erwartungsgemäß nur wenig von dem der Ausgangsverbindung 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol.

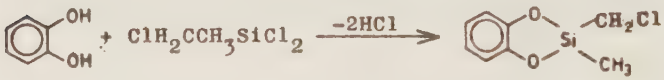
In Analogie zu dieser Verbindung sollte man für das hier isolierte Produkt bei einem Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht jeweils zwei in ihrer Intensität temperaturabhängige Signale sowohl im Methyl- als auch im Methylenbereich erwarten. Es treten jedoch in jedem Bereich drei anstatt der erwarteten zwei Resonanzen auf. Eine eingehende Diskussion dieses Phänomens erfolgt in Kapitel 5.1.7.. Zunächst sollte die chemische Natur dieser Verbindung durch eine unabhängige Darstellungsmethode sichergestellt werden.

Tabelle XVII: ^{1}H-NMR-Verschiebungen des isolierten Produkts.

Verschiebung [Hz]	relative Intens. bei 60° C [cm]	relative Intens. bei 140° C [cm]
-11,5	2,53	6,63
-21,0	7,29	5,10
-26,0	9,53	4,72
-137,5	1,30	4,37
-162,0	5,21	3,56
-167,0	6,23	3,01
-407,0	-407,0	-407,0

5.1.6. Darstellung von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2.-benzodioxasilol durch direkte Reaktion von Brenzcatechin mit Chlormethylmethyldichlorsilan

Aufgrund der Erfahrungen, die aus der Reaktion von Brenzcatechin mit Dimethyldichlorsilan gewonnen wurden, sollte es möglich sein, die gewünschte Verbindung durch Umsetzen von Brenzcatechin mit Chlormethylmethyldichlorsilan nach folgendem Schema darzustellen:



Auf diese Weise sollte die Identität des Produkts der Ligandenaustauschreaktion eindeutig festgelegt, und damit gleichzeitig alle gemischten Dimeren ausgeschlossen werden. Voraussetzung ist allerdings, daß die Reaktion unter so milden Bedingungen durchgeführt wird, daß ein Ligandenaustausch unwahrscheinlich wird. Aus diesem Grunde wurde bei einer Ölbadtemperatur von 60-70° C gearbeitet. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: 11 g (0,1 Mol) frisch sublimiertes Brenzcatechin wurden mit einer Lösung von 13 ml (0,1 Mol) Chlormethylmethyldichlorsilan in 150 ml wasserfreiem Toluol versetzt. Die HCl-Entwicklung wurde als Indikator für den Fortlauf der Reaktion benutzt. Nach drei Tagen war die Reaktion beendet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels sublimiert das Produkt bei 80-85° C Ölbadtemperatur bei ca. 10^{-4} Torr.

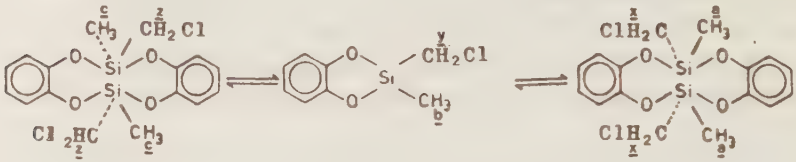
Außer dem identischen Sublimationspunkt stimmten alle Untersuchungsmethoden innerhalb der Fehlergrenzen damit überein, daß dieses Produkt identisch ist mit dem der Ligandenaustauschreaktion. NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen stimmten vollkommen überein.

5.1.7. Interpretation des NMR-Spektrums

Das NMR-Spektrum des Produkts aus der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Reaktion entspricht bezüglich der chemischen Verschiebung und der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Signalintensitäten vollkommen dem Spektrum des Produkts der Ligandenaustauschreaktion (siehe Tabelle XVII S.115). Bei hohen Temperaturen nimmt die Intensität des peaks bei -11 Hz auf Kosten der Intensitäten der peaks bei -21 und -26 Hz zu. In Analogie zur Dimethylverbindung sollte die Resonanz bei -11 Hz einem 5-Ring zuzuschreiben sein. Die Signallage aller peaks blieb im untersuchten Temperaturintervall unverändert. Nimmt man für die Resonanzen bei -21 und -26 Hz zwei verschiedene Konformationen im 10-Ring an, so müßte sich der Abstand zwischen diesen beiden Signalen bei Temperaturerhöhung verringern. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß keine Rotationshinderung mit hoher Aktivierungsschwelle im 10-Ring auftritt.

Wie man an Molekülmodellen zeigen kann, sind bei allen Verbindungen dieser Substanzklasse, in denen das Siliciumatom unsymmetrisch substituiert ist,in der dimeren Form zwei verschiedene Konfigurationen möglich. Das

Produkt kann somit durch nachstehendes Formelbild beschrieben werden:



Die Buchstaben a,b,c und x,y,z verdeutlichen, daß sowohl für die Methyl- als auch für die Methylenprotonen jeweils drei Signale im NMR-Spektrum erwartet werden können. Es sollte sich in diesem System um zwei Dimerisierungsgleichgewichte handeln. Der 5-Ring steht im Gleichgewicht mit je einer 10-Ring-Konfiguration. Dieses Phänomen sollte nun näher untersucht werden.

5.2. Untersuchungen des Substituenteneinflusses

Verglichen mit der Dimethylverbindung liegt im 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol ein System vor, an dem ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe durch Chlor ersetzt ist. Der Einfluß dieses Substituenten auf die Dimerisierung sollte nun wie bei den anderen Systemen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht werden.

5.2.1. Formalismus für die Auswertung der NMR-Spektren

Wie die Reaktionsgleichung in Kapitel 5.1.7. zeigt, handelt es sich hier um zwei Dimerisierungsgleichgewichte.

Diese Tatsache muß in dem Formalismus für die Auswertung der NMR-Spektren berücksichtigt werden. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen Signalfläche und Konzentration:

$$C_{ges.} = \text{Const.} \left(I_{H/CH_3\text{-}5} + I_{H/CH_3\text{-}10}{}^{I} + I_{H/CH_3\text{-}10}{}^{II} \right)$$

$$C_{10}{}^{I} = 1/6 \text{ Const.} \times I_{H/CH_3\text{-}10}{}^{I}$$

$$C_{10}{}^{II} = 1/6 \text{ Const.} \times I_{H/CH_3\text{-}10}{}^{II}$$

$$C_{5} = 1/3 \text{ Const.} \times I_{H/CH_3\text{-}5}$$

$C_{ges.}$ symbolisiert die durch die Einwaage vorgegebene Konzentration an Methylprotonen, $C_{10}{}^{I}$ und $C_{10}{}^{II}$ die molaren Konzentrationen der beiden 10-Ringe und C_5 die molare Konzentration des 5-Rings. Derselbe Formalismus ist natürlich auch auf die Methylenprotonen anwendbar. Aus dieser Festlegung berechnen sich die einzelnen Konzentrationen aus den Meßgrößen (Integrationskurven) wie folgt:

$$\frac{C_{ges.}}{C_{10}{}^{I}} = \frac{I_5 + I_{10}{}^{I} + I_{10}{}^{II}}{I_{10}{}^{I}}$$

$$C_{10}{}^{I} = \frac{C_{ges.}}{(I_5 + I_{10}{}^{II})/I_{10}{}^{I} + 1}$$

$$C_{10}{}^{II} = \frac{C_{ges.}}{(I_5 + I_{10}{}^{I})/I_{10}{}^{II} + 1}$$

$$C_5 = C_{ges.} \frac{2I_5}{I_5 + I_{10}^{I} + I_{10}^{II}}$$

5.2.2. Thermodynamische Untersuchungen

Aus den in 5.2.1. festgelegten Beziehungen ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten für die Dimerisierungen in Abhängigkeit von den Integrationskurven aus den Gleichungen (1) und (2).

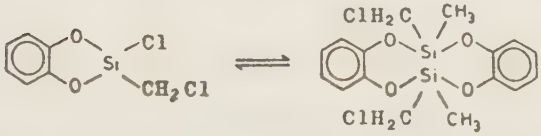
$$K_I = \frac{I_{10}^{I}}{4I_5^2 \text{ x const.}} \qquad (1)$$

$$K_{II} = \frac{I_{10}^{II}}{4I_5^2 \text{ x const.}} \qquad (2)$$

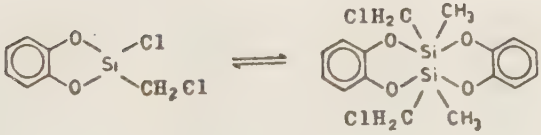
Die über ΔT gemittelten Reaktionsenthalpien (Meßbereich 60-140° C) folgen aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nach dem van't Hoff'schen Gesetz (XVII und XVIII S.53). Die Tabelle XVIII S. 122 enthält die gemittelten Meßwerte bei den einzelnen Meßtemperaturen. Die erste Spalte gibt die Meßtemperaturen in °C an; in den Spalten zwei, drei und vier erscheinen die Intensitäten des 5-Rings und der beiden 10-Ringe; die letzte Spalte enthält die Gesamtkonzentration ausgedrückt durch die Summe der einzelnen Integrale. Hierbei ist zu beachten, daß einerseits die Meßtemperaturen 60°, 110°, 120° und 130° C und andererseits die Temperaturen 70°, 80°, 90°, 100° und 140° jeweils zusammengehören, da mit zwei verschiedenen Integrationsverstärkungen gemessen wurde. Die Tabelle XIX enthält die ausgewerteten

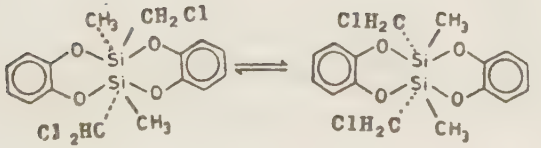
Meßergebnisse. Die Gleichgewichtskonstanten für die nachstehenden Reaktionsgleichungen a,b und c erscheinen in den Spalten fünf,sechs und sieben.

Symbol in Abb. 27



+





△

I II

Tabelle XVIII: Gemessene Peakintensitäten der Methylprotonen für die Gleichgewichtsreaktion von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol mit seinen Dimeren

T [°C]	I_5 [cm]	I_{10}^{I} [cm]	I_{10}^{II} [cm]	$C_{ges.\ H/CH_3}$ [cm]
60	2,52	7,31	9,38	19,31
70	3,03	7,01	7,91	17,95
80	3,42	6,60	7,24	17,26
90	4,19	6,58	7,25	18,02
100	4,93	6,20	6,30	17,43
110	6,10	6,82	7,40	20,32
120	6,62	6,17	6,61	19,40
130	6,64	6,74	7,34	20,72
140	6,78	5,09	4,87	16,84

Tabelle XIX: Thermodynamische Daten der Gleichgewichtsreaktion von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2.-benzodioxasilol mit seinen Dimeren

$\frac{1}{T}x10^3$	c_5	c_{10}^{I}	c_{10}^{II}	K_I	K_{II}	K_{III}
[1/K]	$\left[\frac{Mol}{l}\right]$	$\left[\frac{Mol}{l}\right]$	$\left[\frac{Mol}{l}\right]$	$\left[\frac{1}{Molxl^{-1}}\right]$	$\left[\frac{1}{Molxl^{-1}}\right]$	
2,42	0,44	0,163	0,156	0,842	0,806	0,957
2,48	0,40	0,167	0,171	1,044	1,069	1,024
2,55	0,36	0,174	0,183	1,343	1,412	1,052
2,61	0,32	0,186	0,192	1,816	1,875	1,032
2,68	0,29	0,190	0,206	2,259	2,449	1,084
2,75	0,25	0,196	0,217	3,136	3,472	1,107
2,83	0,22	0,208	0,222	4,298	4,587	1,067
2,91	0,18	0,213	0,235	6,574	7,253	1,103
3,00	0,15	0,220	0,286	9,778	12,711	1,300

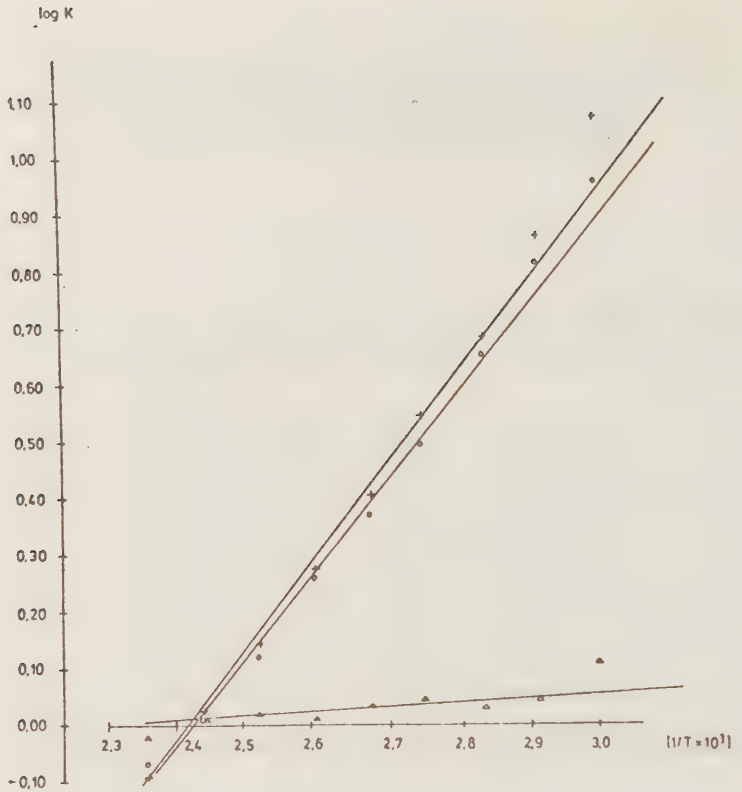
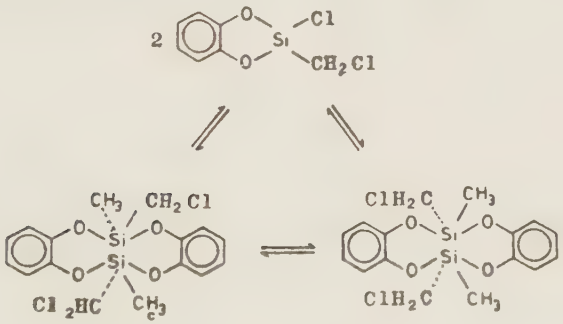


Abbildung 27

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K für die Gleichgewichtsreaktion von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol mit seinen Dimeren als log K = f(T)

Aus der Tabelle XIX und der Abbildung 27, in der die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten gegen 1/T aufgetragen wurden, erkennt man, daß zwei Dimerisierungsgleichgewichte zwischen dem 5-Ring einerseits und je einem 10-Ring andererseits vorliegen. Außerdem läßt sich aus den Daten in der letzten Spalte der Tabelle XIX (siehe auch Abbildung 27) ablesen, daß eine direkte Umwandlung von einem 10-Ring in den anderen nicht auszuschließen ist. Die Verhältnisse in diesem System können durch nachstehendes Reaktionsschema beschrieben werden:



Folgende thermodynamischen Daten wurden für dieses System ermittelt:

$r^2 = 0{,}999$	$r^2 = 0{,}999$	$r^2 = 0{,}743$
$\Delta H_I = -32{,}35$ [KJ]	$\Delta H_{II} = -34{,}36$ [KJ]	$\Delta H_{III} = -1{,}23$ [KJ]
$\Delta S_I = -19{,}12$ [eu]	$\Delta S_{II} = -20{,}30$ [eu]	$\Delta S_{III} = -1{,}70$ [eu]
$\Delta G_I = -8{,}53$ [KJ]	$\Delta G_{II} = -8{,}90$ [KJ]	$\Delta G_{III} = +0{,}87$ [KJ]

bei 300 K

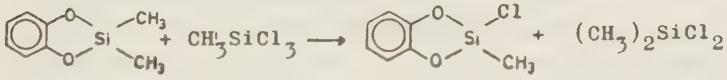
Beim Vergleich der Substituenteneffekte an der Methylgruppe und am Benzolring bezüglich der thermodynamischen Daten der Dimerisierungsreaktion, stellt man fest, daß sowohl die Richtung als auch die Größenordnung der einzelnen Werte übereinstimmen. Während bei den nach dem van't Hoff'schen Gesetz ermittelten Geraden bei allen Dimerisierungsreaktionen r^2-Werte von 0,99 ermittelt wurden, betrug dieser Wert für die Umwandlung von einem 10-Ring in den anderen nur 0,74. Die Daten für ΔH, ΔS und ΔG liegen erwartungsgemäß nahe bei Null. Eine direkte Umwandlung der Dimeren sollte sehr temperaturunabhängig sein; dies erkennt man an dem Gang der Gleichgewichtskonstanten bei Temperaturänderung (siehe Tabelle XIX letzte Spalte).

Versuche, diese Verbindung kinetisch zu untersuchen, scheiterten daran, daß bei Temperaturen über 190° C irreversible Reaktionen eintreten. Das dadurch limitierte Temperaturintervall reichte nicht aus, um die Gleichgewichtslage für kinetische Untersuchungen günstig genug zu verschieben. Keine der Meßreihen, die vorgenommen wurden, konnte sinnvoll ausgewertet werden. Aufgrund der Verwandtschaft zu den vorher untersuchten Systemen sollte jedoch die Schlußfolgerung, daß die Dimerisierungsreaktionen über den gleichen Mechanismus ablaufen, erlaubt sein.

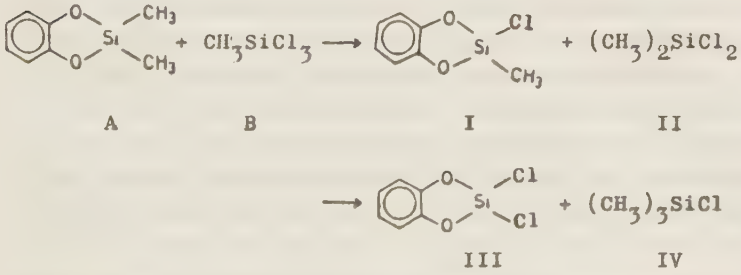
5.3. Darstellung von 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol durch Ligandenaustauschreaktion

Setzt man in die allgemeine Reaktionsgleichung der Ligandenaustauschreaktion S.102 für die in der vorliegen-

den Arbeit interessierenden Systeme außer 2,2 Dimethyl-1.3.2. benzodioxasilol als Ausgangskomponente Methyltrichlorsilan ein, so sollte nachstehende Reaktion möglich sein:



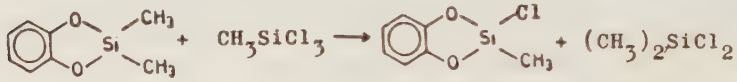
Die in Kapitel 5.1. ausführlich diskutierte Problematik bezüglich der Äquilibrierungsgleichgewichte trifft natürlich auch hier zu, wobei jedoch die Zahl der möglichen Coproportionierungsprodukte (I-IV), wegen der drei gleichen Liganden im Methyltrichlorsilan, wesentlich kleiner wird.



Neue Protonen-Signale sind nur bei den Produkten I,II und IV zu erwarten. Wenn das Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht günstig liegt, sollten für die Verbindung I temperaturabhängige Signale zu beobachten sein. In der Literatur[10)] wird 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol nur als nichtisoliertes Zwischenprodukt formuliert. Die diesbezügliche Problematik wird in Kapitel 5.4. näher untersucht.

5.3.1. Reaktion von Methyltrichlorsilan mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol

Zuerst wurden wieder Vorversuche in NMR-Rohren durchgeführt. Sie ergaben, daß die günstigsten Reaktionsbedingungen für eine überschaubare Reaktion bei 290° C und einer Zeitdauer von 9 Tagen lagen. Neu aufgetretene NMR-Signale änderten sich in ihrer Intensität nach dieser Zeit nicht mehr. Das erste Kriterium dafür, daß die Reaktion im gewünschten Sinne verlief,



war das Auftreten eines neuen NMR-Signals bei -27 Hz. Diese Lage entspricht genau der Verschiebung der Methylprotonen von Dimethyldichlorsilan. Nach der Reaktion wurde das NMR-Rohr aufgebrochen, ein paar Tropfen Dimethyldichlorsilan zugegeben und abgeschmolzen. Das danach untersuchte Spektrum zeigte eine krasse Zunahme der Signalintensität bei -27 Hz. Durch Arbeiten im präparativen Maßstab sollten die Produkte genauer identifiziert werden.

Die günstige Lage der Siedepunkte von Methyltrichlorsilan (57,3° C) und dessen Hydrolyse- und Folgeprodukte (Trimethylsilanol: 98,9° C, Hexamethylsiloxan: 100° C) bietet die Möglichkeit, das Lösungsmittel mit einem der Reaktionspartner (Methyltrichlorsilan) zu absolutieren. In einer geschlossenen Glasapparatur wurde über eine Lösungsmittelbrücke vorsichtig zuerst Methyltrichlorsilan,

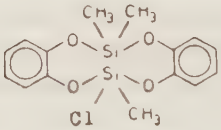
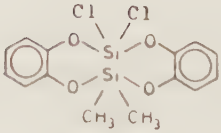
danach Benzol in einen Zweihalskolben, in dem frisch sublimiertes 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol vorlag, destilliert. Danach wurde die Lösung in ein Bombenrohr mit zwei Stickstoffansätzen umgefüllt und abgeschmolzen. Die Reaktion wurde in einem Röhrenofen durchgeführt. Nachdem das System bei 290° C 9 Tage reagiert hatte, wurde das Bombenrohr mit kaltem Wasser abgeschreckt. Danach wurde das Reaktionsgefäß, wie in Kapitel 5.1. beschrieben, unter laufendem Stickstoff aufgebrochen und in einen Schlenkkolben umgefüllt.

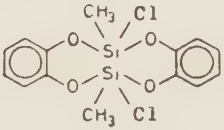
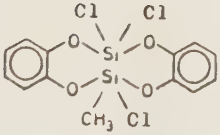
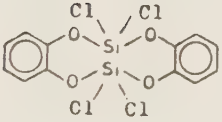
Bei der Aufarbeitung fiel das Produkt, nachdem das Lösungsmittel abgezogen war, immer als gelbbraunes Öl an. Dieses Öl ließ sich weder kristallisieren noch sublimieren. Zahlreiche Versuche, die Substanz aus der Reaktionslösung zu kristallisieren, schlugen fehl. Folgender Aufarbeitungsprozeß führte schließlich zum Erfolg: Das Lösungsmittel wurde nach der Reaktion weitestgehend abgezogen. Der Rückstand wurde mit 10 ml Acetonitril und 10 ml n-Pentan aufgenommen; es entstanden zwei Phasen. Die n-Pentanphase enthält die bräunlichen Verunreinigungen, aus der Acetonitrilphase konnte ein farbloser Festkörper isoliert werden, indem man die beiden Phasen trennte und das Acetonitril abzog. Nach dreimaligem Waschen mit n-Pentan sublimierte das Produkt bei 90-95° C Ölbadtemperatur bei 10^{-2} Torr.

5.3.2. Charakterisierung des Reaktionsprodukts

Da sich der Sublimationspunkt dieses Produkts nur geringfügig von dem Siedepunkt der Ausgangsverbindung

2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (Sdp.: 108° C; 15 Torr) unterscheidet, kann aufgrund dieser Größe keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Reaktion erwartungsgemäß verlaufen ist. Molekulargewichtsbestimmungen in Aceton (Hewlett Packard 301 A) ergaben einen Mittelwert von 356 (345, 368, 355). K.A. Andrianov et al.[9] ermittelten für das Molekulargewicht der Dimethylverbindung einen Wert von 347. Beide Werte liegen mit Sicherheit innerhalb der Fehlergrenze dieser Bestimmungsmethode. Man kann jedoch durch den hier ermittelten Wert auf das überwiegende Vorliegen eines Dimeren schließen. Alle möglichen Dimeren dieses Systems sind nachstehend angegeben:

Entstanden aus den Monomeren S.127	Dimer	Molekulargewicht
A + I		V 353
A + III		W 372

Entstanden aus den Monomeren S.127	Dimer	Molekulargewicht
I + I	 X	372
I + III	 Y	393
III + III	 Z	414

Die Molekulargewichtsbestimmung erlaubt keine Entscheidung, welches der obengenannten Dimeren entstanden ist. Da mit einem Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht zu rechnen ist, und damit die experimentell bestimmten Werte niedriger sein sollten als der theoretische Wert, können auch die Verbindungen Y und Z nicht ausgeschlossen werden. Die experimentellen Analysendaten für Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium sollten hingegen durch Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Werten zu einer Selektion führen.

Analyse (C,H,Si)

gefunden:	berechnet für:			
	W,X	V	Y	Z
C: = 45,26%	45,04	50,99	39,69	34,78
H: = 4,31%	3,75	4,82	2,80	1,93
Si: = 14,40%	15,01	15,86	14,25	13,53

Die Verbindungen Y und Z können sicher ausgeschlossen werden, da die Abweichung der berechneten von den experimentell bestimmten Werten zu groß ist. Die beste Übereinstimmung liegt bei den Strukturisomeren W und X vor; die Verbindung V kann unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht ausgeschlossen werden. Spektroskopische Untersuchungen sollten nun Entscheidungskriterien liefern, welches Dimere entstanden ist. Besonders das Massenspektrum sollte Aufschluß darüber geben, ob sich entweder die Isomeren W und X oder V gebildet haben.

5.3.3. Spektroskopische Daten und ihre Interpretation

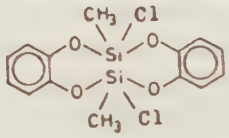
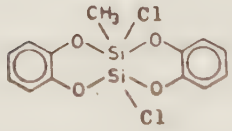
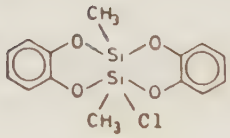
5.3.4. Das Massenspektrum

Tabelle XX zeigt das Massenspektrum des isolierten Produkts, Tabelle XXI die darin auftretenden metastabilen peaks. Als Bruchstück mit der höchsten Massenzahl tritt m/e = 372 auf mit einem Isotopenmuster, das einer Verbindung mit zwei Chloratomen entspricht. Damit wird die Verbindung V eindeutig ausgeschlossen. Erstens enthält sie nur ein Chloratom, ein Widerspruch zu dem Isotopenmuster des peaks mit der höchsten Massenzahl, zweitens hat die Verbindung V ein kleineres Molekulargewicht. Durch das Massenspektrum läßt sich allerdings keine Entscheidung treffen, welches der beiden Isomeren W oder X entstanden ist. Tabelle XX zeigt ein für diese Substanzklasse typisches Zerfallsmuster. Einige Besonderheiten treten jedoch in diesem Spektrum auf. In der Regel zerfallen Organochlorsilane im Massenspektrum zuerst unter Abspaltung desjenigen Substituenten am Silicium, der am häufigsten auftritt. So wird im Methyltrichlorsilan zuerst ein Chloratom, im Trimethylchlorsilan zuerst eine Methylgruppe abgespalten. Im Dimethyldichlorsilan bricht zuerst die Si-C-Bindung. Diesen Effekt hat man mit der größeren thermischen Stabilität der Si-Cl-Bindung (360 [KJ] gegenüber der Si-C-Bindung (290 [KJ]) zu erklären versucht.

Betrachtet man unter obengenanntem Aspekt den Zerfall des Dimeren im Vergleich zum Monomeren, so treten entgegengesetzte Effekte auf. Bei der Fragmentierung des Dimeren ist die Intensität von $2M^+$-Cl annähernd doppelt so groß wie die von $2M^+$-CH_3. Beim Zerfall des Monome-

ren kehren sich die Verhältnisse um; die Intensitäten betragen 1:3. Dieses Verhalten ist schwer zu deuten. Die Häufigkeit der Substituenten ist im Dimeren so groß wie im Monomeren; die Bindungsenergien Si-C und Si-Cl sollten sich für die beiden Moleküle kaum unterscheiden; außerdem ist der Raumbedarf einer Methylgruppe vergleichbar mit dem eines Chloratoms. Möglicherweise stehen diese Effekte im Zusammenhang mit der 5-Ringspannung.
Die Lage der metastabilen peaks stimmt mit Berechnungen für mögliche Zerfallsschritte gut überein.

Tabelle XX: Massenspektrum von 2 Chlor 2 methyl 1.3.2.-benzodioxasilol und seinem Dimeren

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
372	35,2		2 M^+
357	3,1		2 M^+-CH_3
337	6,3		2 M^+-Cl

Fortsetzung Tabelle XX:

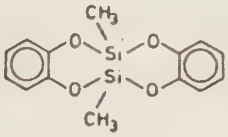
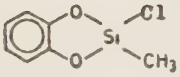
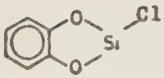
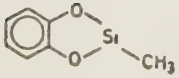
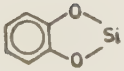
m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
302	4,3		2 M^+-2Cl
186	100		M^+
171	100		M^+-CH_3
151	31,5		M^+-Cl
136	73,6		M^+-CH_3, Cl

Tabelle XXI: Metastabile peaks im Massenspektrum von 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol

$m^*_{gef.}$	$m^*_{ber.}$	mögl. Zerfall M^+ — T	elimin. Neutralt.
157,0	157,2	186-15-----171	CH_3
122,0	122,5	151-15-----136	CH_3

$m^* = \frac{T^2}{M^+}$; M^+ = Mutterion, T = Tochterion

5.3.5. Das IR-Spektrum

Das Bemerkenswerte an diesem Spektrum ist, daß im Bereich um 800 cm^{-1}, der typisch für Si-CH_3-Schwingungen ist, keine Absorption auftritt. Diese Erscheinung ist bisher nur bei der Gruppierung CH_3-Si-$\overset{|}{C}$H beobachtet worden. Die Bande bei 1035 cm^{-1}, die Allcock[7)] der Si-O-Schwingung des gespannten 5-Rings zuordnet, ist auch hier sehr intensiv. Die Absorptionen bei 505 cm^{-1} und 699 cm^{-1} sollten Si-Cl-Schwingungen zuzuordnen sein.

Tabelle XXII: IR-Absorptionsbanden von 2 Chlor 2 methyl-1.3.2. benzodioxasilol

Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Zuordnung für 2,2 Dichlor-1.3.2. benzodioxasilol nach Allcock[7]
465	C-H_3	
505	Si-Cl	
530	C-H_3	
553	C-H_3	unterhalb 600 cm^{-1}
699	Si-Cl	Si-Cl-Schwingungen
756	o-subst. Aryl	751 o-subst. Aryl
954	Si-O-Aryl	900- Si-O-Aryl
985-94	Si-O-Aryl	1000
1035	Si-O-C 5-Ring	1035 Si-O-C 5-Ring
1108	Si-O-C	1109 Si-O-C
1225	Aryloxy	1220 Aryloxy
1275-98	Aryloxy	1284 Aryloxy
1500	Aryl	1498 Aryl
1599	Aryl	1590 Aryl

Dieses Spektrum ist im Anhang 9 abgebildet.

5.3.6. Das NMR-Spektrum

Durch keine der bisher vorgestellten Untersuchungsmethoden war es möglich, eine Entscheidung zu treffen, ob das Isomere W oder X entstanden ist. In Analogie zum 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol erscheinen folgende Überlegungen plausibel: Die allen bisher untersuchten Benzodioxasilolen gemeinsame Eigenschaft - die Fähigkeit zur Dimerisierung - tritt bei dieser Verbindung erwartungsgemäß auch auf. Die Vermutung, daß bei unsymmetrisch substituiertem Silicium in der dimeren Form zwei verschiedene 10-Ringe auftreten können, wird durch das NMR-Spektrum dieser Verbindung bestätigt. Analog zum 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol treten hier im Methylbereich drei Signale auf: -14,5, -25,0 und -30,5 Hz. Die Intensitäten verhalten sich wie 1:6,8:4,2. Sie können dem 5-Ring und den beiden 10-Ringen zugeordnet werden. Die Schwerpunkte der Aromaten-Multipletts liegen bei -407,0 und -423,0 Hz. Diese Vorstellungen sind im Einklang sowohl mit dem IR-Spektrum, in dem die Absorption bei 1035 cm^{-1} (5-Ring) sehr intensiv ist, als auch mit dem Massenspektrum, in dem das Fragment m/e = 186 (5-Ring) mit der höchsten Intensität auftritt. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen, bei denen sich die Gleichgewichte zwischen 5-Ring und 10-Ring temperaturabhängig reversibel verschieben lassen, schlugen alle Versuche, die Intensitäten der Methylsignale durch Variation der Temperatur zu verändern, bei diesem System fehl. Untersucht wurde im Temperaturbereich von 40-140° C mit

Thermostatisierungszeiten von 4 Wochen. Das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Methylprotonen blieb innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode konstant. Es konnten deshalb weder thermodynamische noch kinetische Messungen vorgenommen werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte darin liegen, daß sich Chlor als Substituent direkt am Reaktionszentrum befindet. Bei der Darstellungsmethode nach:

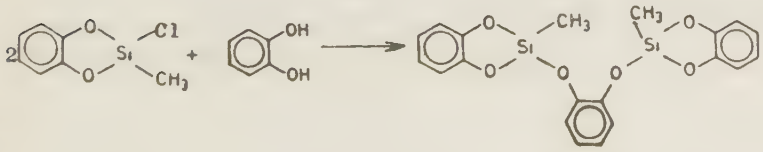
V

sollte nur das Dimere W, nicht aber X, entstehen; mit dieser Reaktion sollte es möglich sein, vorstehend genannte Überlegungen und Effekte zu bestätigen. Das NMR-Spektrum ist im Anhang 9 abgebildet.

5.3.7. Reaktion von Methyltrichlorsilan mit Brenzcatechin

Die Reaktion:

V



VI

wird von Jacovic[10] beschrieben. Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit interessante Verbindung 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol wird oben als nichtisoliertes Zwischenprodukt formuliert. Der Autor berichtet: " Das Reaktionsprodukt mit Brenzcatechin wurde schon früher von uns dargestellt. Sehr wahrscheinlich entsteht es, wie das Derivat von $SiCl_4$, über einen Chlorester V, welcher nur noch zur Verbindung VI kondensiert werden kann. Obwohl die Verbindung VI gewisse Eigenschaften der Harze aufweist, wie zum Beispiel mechanische Eigenschaften und unscharfer Schmelzpunkt, zeigte es sich nach jetzt ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen, daß die Formel VI richtig ist. "

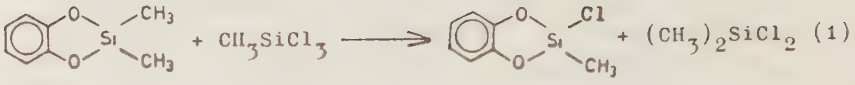
Die Frage einer möglichen Dimerisierung war damals noch nicht aktuell, obwohl Schwarz und Kuchen[6] bei der Reaktion von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid die tetramere Spiroverbindung postuliert und 1955[25] über Dismutationsreaktionen von o,o'-Dioxyphenylsilanen berichtet hatten.

Jacovic stützte seine Aussage, daß das Kondensationsprodukt VI (Molekulargewicht: 410) und nicht V (Molekulargewicht 186) entstanden ist, hauptsächlich auf die Molekulargewichtsbestimmungen. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze dieser Bestimmungsmethode ist jedoch das Dimere der Verbindung V (Molekulargewicht: 372) nicht auszuschließen. Die Molekulargewichtsbestimmungen in der Arbeit von Jacovic sind offensichtlich nicht sehr zuverlässig, so wird zum Beispiel in derselben Arbeit für das überwiegend als Dimere vor-

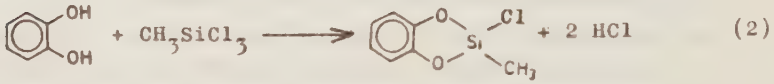
liegende 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol ein Molekulargewicht von 166 angegeben. Der von Jacovic gefundene Siliciumgehalt von 13,81% stimmt jedoch wesentlich besser mit dem für die Verbindung VI (13,69) als mit dem für die Verbindung V (15,01) theoretisch zu erwartenden Wert überein.

Trotzdem wurde die Reaktion unter veränderten Bedingungen wiederholt. Sie wurde bei 0^{o} C mit einem Überschuß an Methyltrichlorsilan durchgeführt. Zu 200 ml Äther, der vorher mit Molekularsieb 3 Å getrocknet war, wurden 17,5 ml (0,15 Mol) Methyltrichlrosilan gegeben. Anschließend wurde zuerst der Äther, dann das Methyltrichlrosilan in eine mit frisch sublimiertem Brenzcatechin (11 g = 0,1 Mol) beschickte Vorlage destilliert. Die Reaktionslösung wurde etwa eine Woche lang bei leichtem Rührem auf 0^{o} C gehalten. Um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern, wurden am Ausgang der Reaktionsapparatur zwei Trockenrohre mit regeneriertem Molekularsieb angeschlossen; außerdem wurde durch die Apparatur ein trockener Stickstoffstrom geleitet. Obwohl nach 5 Tagen keine HCl-Entwicklung mehr festzustellen war, wurde die Reaktionslösung noch zwei weitere Tage gerührt. Diese Vorsichtsmaßnahme war aus folgenden Gründen sinnvoll: Die Reaktion sollte so schonend wie möglich durchgeführt werden. Methyltrichlorsilan wurde im Überschuß eingesetzt, damit möglichst alles Brenzcatechin abreagierte. Brenzcatechin läßt sich nach der Reaktion ohne Sublimation nur sehr schwer trennen, wohingegen überschüssiges Methyltrichlorsilan leicht durch Anlegen eines Vakuums abgezogen werden kann. Nach dem Aufarbeitungsprozeß (siehe Kapitel 5.3.1.) sublimiert das Produkt bei 90-95^{o} C bei 10^{-2} torr.

Die Reaktionen:



V



V

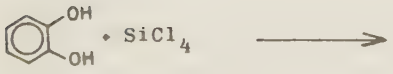
also die Ligandenaustauschreaktion (1), und die direkte Reaktion von Brenzcatechin mit Methyltrichlorsilan (2) führen zu demselben Reaktionsprodukt 2Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol. Die Sublimationspunkte sind gleich. Alle anderen Untersuchungsmethoden lieferten innerhalb der Fehlergrenzen identische Werte. Insbesondere sind auch die Verschiebungen der Protonen-Signale vollkommen gleich. Das Vorliegen von Gemengen läßt sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Auch das Produkt der Reaktion (2) zeigt keine meßbare temperaturabhängige Verschiebung der Intensitäten der Protonenresonanzen.

Offensichtlich haben die veränderten Reaktionsbedingungen zu dem von Jacovic abweichenden Reaktionsprodukt geführt. Da Brenzcatechin bevorzugt intramolekular reagiert, bleibt die Reaktion bei der Bildung des 2 Chlor 2 methyl 1.3.2.-benzodioxasilol stehen. Durch den Überschuß an Methyltrichlorsilan wird die weitere Kondensationsreaktion, die zu dem von Jacovic dargestellten Endprodukt VI führt, unterdrückt, da Brenzcatechin leichter mit Methyltrichlorsilan als mit 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol reagiert. Auch die Temperaturerhöhung um 35° C verhindert offensichtlich die von Jacovic beschriebene Reaktion. Das hier auf den Wegen (1) und (2) dargestellte Produkt enthält im Ge-

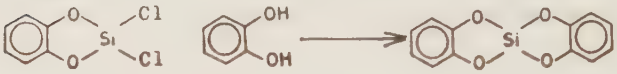
gensatz zu VI Chlor. Das Molekulargewicht ist mit dem Dimeren von V vereinbar. Das in 5.3.4. beschriebene Massenspektrum ist mit dem Kondensationsprodukt VI nicht in Einklang zu bringen. Die von Jacovic für dieses Produkt beobachteten Eigenschaften können auch durch ein Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht von V erklärt werden.

5.4. Die Problematik der Reaktionen von Brenzcatechin mit einem tri- oder tetrafunktionellen Silan

Im Gegensatz zu den früher vorgestellten Reaktionen zeigen die Versuche mit Methyltrichlorsilan, daß mit trifunktionellen Silanen außer den Reaktionen, die zu 1.3.2. Benzodioxasilolen und deren Dimeren führen können, weitergehende Kondensationsreaktionen der funktionellen Gruppen an den Benzodioxasilolen mit Brenzcatechin zusätzlich noch in Betracht gezogen werden müssen. Dies gilt umso mehr bei Reaktionen mit tetrafunktionellen Silanen. Ohne auf den Mechanismus einzugehen, geben zum Beispiel Allcock und Mitarbeiter[7] folgendes Reaktionsschema an:

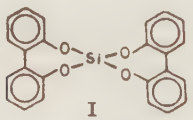


Die Reaktion zum Endprodukt läßt sich sowohl als Ligandenaustauschreaktion (a) als auch als weitergehende Kondensationsreaktion nach (b) auffassen:

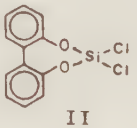


(b)

Auf welchem Wege die Spiroverbindung entsteht, hat Allcock nicht bewiesen. Er favorisiert allerdings die Ligandenaustauschreaktion (a). Untersuchungen im System o,o'-Dioxydiphenyl und Siliciumtetrachlorid wurden zuerst von Schwarz und Kuchen[25)] später von Allcock[7)] durchgeführt. Sie liefern jedoch keine befriedigende Entscheidung bezüglich des obengenannten Problems. Bei einem Überschuß von o,o'-Dioxyphenyl entsteht I, und bei einem Überschuß von Siliciumtetrachlorid entsteht II.

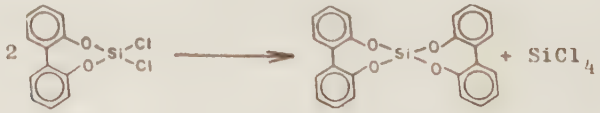


I



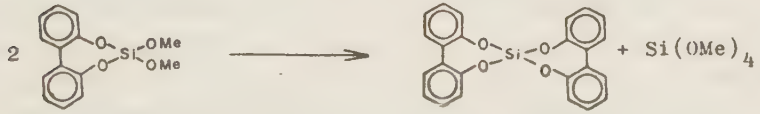
II

Durch Weiterveresterung von II mit Alkoholen und Phenolen bilden sich Mischester. Im einzelnen schreiben Schwarz und Kuchen: " Da II im Gegensatz zu anderen Alkoxy- bzw. Aroxyhalogensilanen auch bei längerem Erhitzen keinerlei Dismutationserscheinungen etwa nach



zeigt, kann durch Weiterveresterung mit Alkoholen und Phenolen die Darstellung definierter Mischester erfolgen:

Diese Produkte sind für die Darstellung höherpolymerer Stoffe von Interesse. Es zeigt sich jedoch, daß eine solche Umsetzung nicht in allen Fällen möglich ist. So zersetzt sich der Methylester fast augenblicklich nach:



Andere Mischester, z.B. der Phenyl-, Benzyl- oder Allylmischester, sind nur bei Zimmertemperatur beständig und zersetzen sich selbst im Hochvakuum, bei Temperaturerhöhung im Sinne einer Dismutation. "

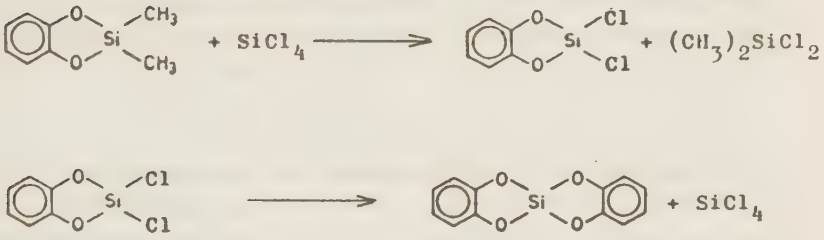
Da zumindest einige Mischester nach ihrer Isolierung Disproportionierungsreaktionen eingehen, ist die Möglichkeit dieses Reaktionsweges für solche Systeme sichergestellt. Deshalb wurde die Reaktion von Brenzcatechin mit Siliciumtetrachlorid nach der Darstellungsmethode von Allcock[7] wiederholt. Eine Lösung von Brenzcatechin (11 g = 0,1 Mol) in 100 ml wasserfreiem Acetonitril wurde zu 29 ml (0,2 Mol) Siliciumtetrachlorid getropft. Die Reaktionsmischung

wurde bei 0^{o} C 5-6 Stunden gerührt. Danach wurde von dem farblosen Niederschlag abdekantiert und Reste vom Lösungsmittel durch Anlegen eines Vakuums abgezogen. Anschließend sublimierte das Produkt bei 80-85^{o} C bei 10^{-4} Torr. Durch Vergleich des IR- und des Massenspektrums mit den von Allcock angegebenen Daten wurde die Identität des Dichlorsilols belegt. Auf weitere analytische Untersuchungen wurde wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindung verzichtet. Nachdem sichergestellt war, daß 2,2 - Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol entstanden war, wurde das Produkt in 200 ml Benzol gelöst und über 2 Tage bei 0^{o} C gerührt. Bei der Aufarbeitung stellte sich heraus, daß Siliciumtetrachlorid und die Spiroverbindung entstanden waren. (Zur Beschreibung der Spiroverbindung siehe Literatur 7) und Kapitel 5.4.1.). Mit diesem Experiment konnte bewiesen werden, daß die Disproportionierung des Dichlorsilols stattfindet; ob außerdem noch eine Kondensationsreaktion abläuft, kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, da beide Reaktionswege zum selben Produkt führen. Die Reaktion von 2,2 Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol sollte nun näher untersucht werden.

5.4.1. Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol

Die Fähigkeit des 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilols Coproportionierungsreaktionen einzugehen, wurde durch die Darstellung von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol (Kapitel 5.1.) und 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol (Kapitel 5.3.1.) belegt. Außerdem ist sichergestellt, daß 2,2 Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol unter Disproportionierung zur Spiroverbindung reagiert. Es sollte

nun möglich sein, durch Kombination dieser beiden Reaktionswege zu einer neuen Darstellungsmethode der Spiroverbindung zu gelangen. Folgende Reaktion sollte ablaufen:



Eine Lösung von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (16,6 g = 0,1 Mol) und Siliciumtetrachlorid (11,5 ml = 0,1 Mol) in 100 ml absolutem Benzol wurde in ein Bombenrohr (siehe Abbildung S. 105) gefüllt. Nach dem Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff wurde unter Hochvakuum abgeschmolzen. Die Reaktion verlief in einem Röhrenofen bei einer Temperatur zwischen 170-180° über zwei Wochen. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel bei 60° Ölbadtemperatur unter schwachem Vakuum abgezogen. Ein bräunlich-weißer sehr harter Feststoff blieb zurück. Zur Reinigung wurde dieser Stoff in ca. 20 ml Cyclohexan unter Erwärmen fast vollständig gelöst. Nach dem Abdekantieren von unlöslichen Resten konnte am nächsten Tag ein gallertartiger Niederschlag beobachtet werden. Ein Teil des Cyclohexans wurde abgezogen, der Rest abdekantiert. Anschließend wurde dreimal mit Acetonitril

gewaschen und im Vakuum getrocknet.

5.4.2. Charakterisierung des Reaktionsprodukts

Die C,H-Analyse dieses Produkts ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur[7)] angegebenen und mit den theoretisch für die Spiroverbindung zu erwartenden Werten.

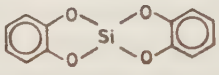
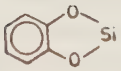
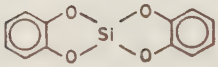
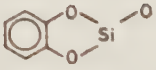
	gefunden:	Literatur:	berechnet für: $C_{12}H_8O_4Si$
C	= 57,9%	57,1	59,06
H	= 3,41	3,7	3,28

Alle spektroskopischen Ergebnisse stimmten mit den von Allcock[7)] angegebenen Daten überein. Da jedoch in dieser Arbeit keine Molekulargewichtsbestimmungen angeführt und vom Massenspektrum nur der Molekülionenpeak m/e = 244 erwähnt wird, werden diese beiden Untersuchungsmethoden hier ausführlicher diskutiert.

Molekulargewichtsbestimmungen (Hewlett Packard 301 A) lieferten einen Mittelwert von 246 (236, 218, 286, 243). Dieses Ergebnis ist insofern erstaunlich, als alle anderen Autoren darauf hinweisen, daß die Spiroverbindung oligomer vorliegt. So interpretieren zum Beispiel Allcock und Mitarbeiter den Schmelzbereich von 165-185° C als das Vorliegen eines Gemisches von Monomerem bis Tetramerem. In

diesem Zusammenhang muß die Problematik der dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmung bei hydrolyseempfindlichen Substanzen erwähnt werden. Es kann bei dieser Methode kein Schutzgas verwendet werden. Der Zeitbedarf einer Messung beträgt ca. 5-10 Minuten. Eine Hydrolysereaktion während der Messung kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Es sollte deshalb mit zu kleinen experimentellen Werten zu rechnen sein. Der Molekülionenpeak bei m/e = 244 ist auch kein eindeutiges Kriterium dafür, daß die Verbindung monomer vorliegt. Jedoch sollten beim Vorliegen eines Gemisches von Monomerem bis Tetramerem Fragmente mit einer höheren Massenzahl als 244 zu beobachten sein. Die Fragmentierung im Massenspektrum zeichnet sich dadurch aus, daß nur relativ wenig Bruchstücke auftauchen. Besonders erwähnenswert ist das Fragment bei m/e = 122. Es entspricht dem doppeltgeladenen Molekülion. Die strukturanalytische Signifikanz mehrfach geladener Ionen ist bis heute noch wenig untersucht. Man kann jedoch allgemein feststellen, daß die Häufigkeit des Auftretens mehrfach geladener Ionen vom Strukturtyp abhängt. Zwei oder mehrere positive Ladungen können mit zunehmender Ausdehnung von π-Elektronensystemen und mit wachsender Zahl nichtbindender Elektronenpaare zunehmend stabilisiert werden. Diese Eigenschaften sind in der Spiroverbindung ausgeprägter als in den anderen Benzodioxasilolen. Das wohl überzeugendste Argument dafür, daß das Fragment bei m/e = 122 dem doppeltgeladenen Molekülion zugeordnet werden muß, ist der ^{13}C-Isotopenpeak um eine halbe Masseneinheit höher. Die Intensität beträgt 14,7% des peaks bei m/e = 122 (theoretischer Wert 13,2%). Der peak bei m/e = 196 kann nicht zugeordnet werden.

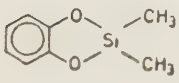
Tabelle XXIII: Massenspektrum von Bis (o-Phenylen-dioxy) silan

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
244	100		M^+
196	18,4	nicht zuzuordnen	
136	100		M^+ –
122	83,5		M^{++}
92	74,5		

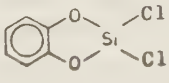
Obwohl keine Fragmente mit größerer Masse als 244 in diesem Spektrum auftauchen, kann auch durch die hier vorgestellten Untersuchungen keine eindeutige Aussage über die Molekülgröße der Spiroverbindung gemacht werden. Es sollten nun weitere Benzodioxasilole, von denen in der Literatur Widersprüche bezüglich des Molekulargewichts auftauchen, über die Ligandenaustauschreaktion dargestellt und untersucht werden; außerdem sollte die Si-H-Bindung mit der Si-Cl-Bindung bei Reaktionen mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol verglichen werden.

6. Darstellung weiterer Benzodioxasilole mit der Ligandenaustauschreaktion

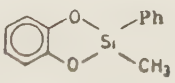
Bis heute sind insgesamt vier verschiedene 2,2 Benzodioxasilole in der Literatur vorgestellt worden:



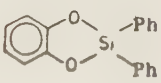
I



II



III



IV

Zu allen vier Verbindungen gelangt man durch direkte Reaktion von Brenzcatechin mit den entsprechenden Dichlorsilanen. Die Reaktionsmöglichkeiten der Verbindungen I und II sind in vorhergehenden Kapiteln ausführlich diskutiert worden. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen zu Ligandenaustauschreaktionen befähigt sind, außerdem liegen sie in Monomeren/Dimeren-Gleichgewichten vor. Ähnliche Beobachtungen werden in der Literatur[26,27,28,29])

von den Verbindungen III und IV berichtet. Jedoch treten einige Widersprüche bezüglich des Molekulargewichts und des Reaktionsverhaltens auf. So berichten H.J. Emeleus und J.J. Zuckermann[26], daß einige Proben des sublimierten 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxasilols IV monomer, andere dimer sind. Eine Zusammenfassung über 5-gliedrige Benzodioxasilole erschien 1966 von C.M. Silcox und J.J. Zuckermann[27], in der sie folgendes schreiben " ... we have found that the dimethyl-, diphenyl- and phenyl methyl silicon catecholate esters all undergo reversible polymerisation. These hydrolytically unstable esters polymerize on standing, to give at first more viscous liquids and then solids ". In derselben Arbeit verweisen die Autoren auf die Literaturstelle 26) und auf eine private Mitteilung von A.J. Neals und B.B. Wilward[28], die sowohl den monomeren als auch dimeren Charakter der Diphenylverbindung beschreiben. Andrianov et al.[29] geben von den Verbindungen III und IV genauere physikalische Daten, allerdings keine Molekulargewichte, an. Dabei taucht ein Widerspruch bei der Beschreibung der Verbindung III bei den Schmelz- und Siedepunkten zu den von Silcox und Zuckermann[27] beschriebenen Beobachtungen auf, die III als " wasser-weiße " Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 152° C bei 1 Torr beschreiben. Andrianov hingegen findet einen Schmelzpunkt von 109° C und einen Siedepunkt von 123-125° C bei 1-2 Torr.

Die Schlußfolgerung von Silcox und Zuckermann[27], daß die 5-gliedrigen Benzodioxasilole polymerisieren, ist zumindest für die Verbindungen 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol I und 2,2 Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol II falsch. Diese Verbindungen liegen in einem Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht vor. Die Substanzen 2 Phenyl 2 methyl 1.3.-2. benzodioxasilol III und 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxa-

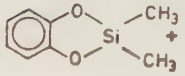
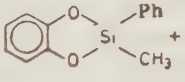
silol IV sollten nun auf dem Wege der Ligandenaustauschreaktion dargestellt und untersucht werden. Dabei sollte außerdem das Verhalten der Si-H-Bindung mit der Si-Cl-Bindung bei Reaktionen mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol verglichen werden.

6.1. Vergleich der Si-H-Bindung mit der Si-Cl-Bindung bei Coproportionierungsreaktionen mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol

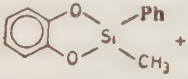
Das chemische Verhalten der Si-H-Bindung weist viele Parallelen zum Verhalten der Si-Halogen-Bindung auf. Einige Beispiele seien hier erwähnt: Umsetzungen mit Alkalimetallen, mit Diazomethan, mit Alkoholen, mit Alkoholaten. Besonders zahlreich erscheinen in der Literatur Untersuchungen über den Substituentenaustausch an Organo-H-Silanen[30, 31,32,33,34,35,36)]. Dabei sind in diesem Zusammenhang zwei Ergebnisse besonders wichtig. G.A. Russel[37)] untersuchte die durch Metallchloride (z.B. $AlCl_3$) katalysierten Reaktionen von verschiedenen Organochlorsilanen. Dabei stellte er fest, daß die Wanderungsfähigkeit von R in der Reihe $H > C_6H_5 > C_2H_5 \sim CH_3$ abnimmt. Diese Reihe entspricht der Abstufung der Reaktivität der Si-R-Bindung gegenüber elektrophilen Reagenzien. Thermodynamische und kinetische Untersuchungen führten Russel zu dem Schluß, daß zwei Silanmoleküle, von denen eins eine durch Wechselwirkung mit dem Metallhalogenid polarisierte Si-C-Bindung besitzt, miteinander reagieren. Radikal- und Ionenmechanismus werden ausgeschlossen. Das zweite wichtige Ergebnis stammt von Anderson[38)]. Nach ihm werden bei Abwesenheit eines Katalysators

keine Alkylgruppen ausgetauscht.

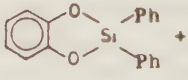
Bei den in vorliegender Arbeit untersuchten Reaktionen wurde kein Katalysator eingesetzt. Die Verbindungen III und IV sollten über Ligandenaustauschreaktionen jeweils durch zwei Reaktionen dargestellt werden:

1a)  + $Cl_2SiPhCH_3$ →  + $(CH_3)_2SiCl_2$

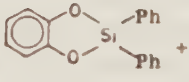
A III

1b) A + $H_2SiPhCH_3$ →  + $(CH_3)_2SiH_2$

III

2a) A + Cl_2SiPh_2 →  + $(CH_3)_2SiCl_2$

IV

2b) A + H_2SiPh_2 →  + $(CH_3)_2SiH_2$

IV

Für die Reaktionen 1a)-2b) wurden jeweils äquimolare Mengen der Reaktionspartner in inerten Lösungsmitteln in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (siehe Skizze S.105) zur Reaktion gebracht. Zur detaillierten Beschreibung der experimentellen Durchführung dieser Reaktionen siehe Anhang 8.1.

6.2. Charakterisierung der Produkte aus den Reaktionen von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol mit Phenylmethyldichlorsilan und Phenylmethylsilan

Nach der Aufarbeitung der beiden Reaktionen 1a) und 1b) (siehe Anhang 8.1.) stellte sich heraus, daß beide Produkte, innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Bestimmungsmethoden, identisch waren. Die C,H-Analysen lieferten Werte, die sowohl untereinander als auch mit den theoretisch für die Verbindung 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol zu erwartenden Werten übereinstimmen:

C,H-Analysen

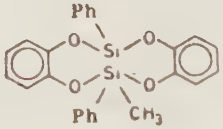
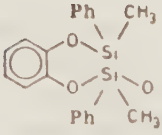
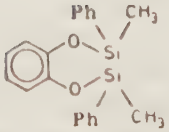
gefunden bei dem Produkt aus 1a)	gefunden bei dem Produkt aus 1b)	berechnet für $C_{13}H_{12}O_2Si$
C = 67,32%	65,88	68,42
H = 5,68	5,71	5,22

Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform lieferten für das Produkt aus der Reaktion 1a) einen Mittelwert von 436 (436, 439, 434) und für das Produkt aus der Reaktion 1b) einen Mittelwert von 442 (444, 451, 430). Beide Werte deuten darauf hin, daß die Substanz überwiegend dimer vorliegt. Die Schmelzpunkte: 1a) 110-111° C, 1b) 109-110° C sind in guter Übereinstimmung mit dem von Andrianov angegebenen Wert (109° C). Der Siedepunkt von 160° bei 760 Torr ist schwer vergleichbar mit den Daten aus der Literatur. Alle spektroskopischen Untersuchungen gaben für beide Produkte vollkommen identische Spektren.

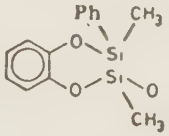
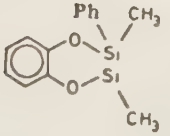
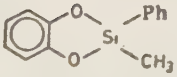
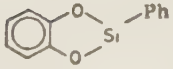
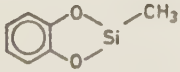
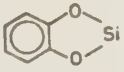
6.2.1. Das Massenspektrum

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol ergab als Fragment mit der höchsten Massenzahl m/e = 441. Es fehlt der Molekülionenpeak. Dies ist ein häufig zu beobachtendes Phänomen bei den Massenspektren organischer Verbindungen. Alle Bruchstücke und metastabilen peaks lassen sich eindeutig zuordnen.

Tabelle XXIV: Massenspektrum von 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2.-benzodioxasilol und seinem Dimeren

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
441	47,5		CH_3
364	40,0		
348	26,8		

Fortsetzung Tabelle XXIV:

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
$m^*_{gef.}$ = 332,1 (theoret. Wert = 332,7; M^+=364, T=348)			
287	13,2		Ph,
271	15,2		Ph,
228	100		M^+
213	90,5		CH_3
$m^*_{gef.}$ = 198,9 (theoret. Wert = 199,0; M^+=228, T=213)			
151	47,8		Ph
136	47,3		CH_3, Ph
77	15,7		

6.2.2. Das NMR-Spektrum

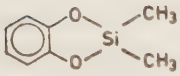
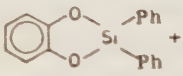
In der Literatur wurde bisher noch nicht über das NMR-Spektrum von 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol berichtet. Die von den Reaktionsprodukten 1a) und 1b) aufgenommenen NMR-Spektren waren vollkommen identisch. Im Methylbereich waren drei Resonanzen bei -24Hz, -30Hz und -37 Hz, und im aromatischen Bereich drei Multipletts mit den Schwerpunkten bei -400,5 Hz, -403,0 Hz und -429,5 Hz zu beobachten. Das Integrationsverhältnis betrug für -400,5 und -403,0 Hz zusammen gegenüber -429,5 Hz annähernd 1:1. Das Aromatenmultiplett bei -429,5 Hz muß demnach den Protonen der Phenylgruppe, die anderen beiden müssen den Protonen am Brenzcatechinrest zugeordnet werden. Im Methylbereich treten erwartungsgemäß drei Protonen-Signale auf, da das Siliciumatom auch in dieser Verbindung unsymmetrisch substituiert ist. Wenige Versuche, die Signalintensitäten durch Temperaturänderung zu variieren, brachten folgende Ergebnisse: Das Intensitätsverhältnis der Signale bei -24, -30 und -37 Hz betrug unmittelbar nach der Aufarbeitung 1:3:14; nach fünfstündigem Erhitzen auf 90° C veränderte es sich zu 2,1:1,1:1; anschließend wurde einen Tag lang auf Raumtemperatur abgekühlt, danach betrug das Verhältnis 1:1,5:1,5. Die temperaturabhängigen Intensitätsänderungen sind demnach reversibel. In Analogie zum 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol sollte man die Resonanz bei -24 Hz dem 5-Ring, die Resonanzen bei -30 und -37 Hz den 10-Ringen zuordnen können. Das Spektrum ist im Anhang 9 abgebildet.

Tabelle XXV: IR-Absorptionsbanden von 2 Phenyl 2 methyl-1.3.2. benzodioxasilol und seinem Dimeren

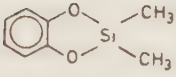
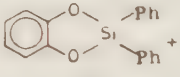
Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Zuordnung für 2,2 Dichlor-1.3.2. benzodioxasilol nach Allcock[7]
431	C-H_3	
474	C-H_3	
556	C-H_3	
755	o-subst. Aryl	751 o-subst. Aryl
793-800	Si-CH_3	
918-943	Si-O-Aryl	900-1000 Si-O-Aryl
1030	Si-O-C 5-Ring	1035 Si-O-C 5-Ring
1104	Si-O-C	1109 Si-O-C
1118	Si-Ph	
1215-20	Aryloxy	1220 Aryloxy
1260-85	Aryloxy	1284 Aryloxy
1488-1500	Aryl	1498 Aryl
1590-94	Aryl	1590 Aryl

6.3. Charakterisierung der Produkte aus den Reaktionen von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol mit Diphenyldichlorsilan und Diphenylsilan

Auch die Reaktionsprodukte IV aus den beiden Reaktionen

2a)  + Cl_2SiPh_2 ⟶  + $(CH_3)_2SiCl_2$

IV

2b)  + H_2SiPh_2 ⟶  + $(CH_3)_2SiH_2$

IV

waren innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Bestimmungsmethoden identisch. Die Reaktionen selbst und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sind im Anhang 8.1. beschrieben. Die C,H-Analysen lieferten Werte, die sowohl untereinander als auch mit den theoretisch für die Verbindung 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxasilol zu erwartenden Werten befriedigend übereinstimmen:

C,H-Analysen

gefunden bei dem Produkt aus 2a)	gefunden bei dem Produkt aus 2b)	berechnet für $C_{18}H_{14}O_2Si$
C = 72,21%	73,81	74,84
H = 4,94%	5,21	4,82

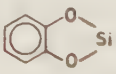
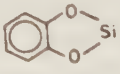
Molekulargewichtsbestimmungen ergaben für das Produkt aus 2a) einen Mittelwert von 552 (562, 541, 550) und aus der Reaktion 2b) einen Mittelwert von 564 (543, 570, 579). Aus diesen Daten läßt sich auch bei dieser Verbindung das überwiegende Vorliegen des Dimeren (580) erkennen. Der Schmelzpunkt bei dem Produkt aus 2a) betrug 156-158° C, der aus dem Produkt 2b) 154-157° C. Die leichte Schmelzpunktserniedrigung gegenüber dem von Andrianov angegebenen Wert (157-158° C) dürfte auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen sein. Die spektroskopischen Untersuchungen ergaben für beide Produkte identische Spektren.

6.3.1. Das Massenspektrum

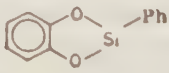
Wie bei der Fragmentierung des 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2.-benzodioxasilols fehlt auch bei dieser Verbindung der Molekülionenpeak des Dimeren. Der Zerfall des Dimeren unterscheidet sich jedoch erstens von dem des Monomeren und zweitens weist er einige Besonderheiten gegenüber den anderen Verbindungen dieser Substanzklasse auf. Da das Molekülion $2M^+$ fehlt, hätte man eigentlich eine Fragmentierung , die der Abspaltung einer Phenylgruppe entspricht, mit hoher Intensität erwartet. Der peak bei m/e = 503 ($2M^+$-Ph) hat jedoch eine wesentlich geringere Intensität als der bei m/e = 520 ($2M^+$-60). Dieser Prozeß ist höchstwahrscheinlich auf die Abspaltung des neutralen SiO_2 zurückzuführen; besonders, da er zweimal stattfindet. Das Signal bei m/e = 460 ($2M^+$-$2SiO_2$) tritt mit etwa gleichstarker Intensität des 520' er peaks auf. Diese Erscheinung wird weder bei den anderen Substanzen noch bei dem Zerfall des Monomeren beobachtet. Eine zusätzliche Besonderheit besteht darin, daß das Bruchstück der Masse 136 von der dimeren Form abgespalten wird. Die Stabilität die-

ses Fragments dokumentiert sich darin, daß der peak m/e = 136 in jedem Massenspektrum dieser Verbindungsklasse auftritt. Die Diphenylverbindung weist als einzige Substanz einen peak auf (m/e = 444), der durch die Abspaltung der Masse 136 entsteht. Der metastabile peak bei 392 ist eine Stütze für diesen Fragmentierungsprozeß. Das Bruchstück bei m/e = 274 läßt sich besser aus dem Zerfall des Dimeren als aus dem des Monomeren erklären. Das Spektrum wurde bei 88° C aufgenommen.

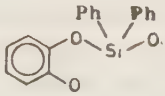
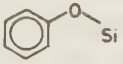
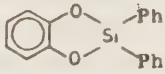
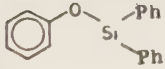
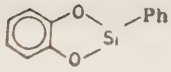
Tabelle XXVI: Massenspektrum von 2,2 Diphenyl 1.3.2.-benzodioxasilol und seinem Dimeren

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
520	48,9	2 M^+-SiO_2	SiO_2
503	20,1	2 M^+-Ph	Ph
460	45,4	2 M^+- $2SiO_2$	SiO_2
444	73,5	2 M^+- 	

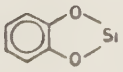
$m^*_{gef.}$ = 392,0 (theoret. Wert = 391,9; M^+=503, T=444)

367	15,6	2 M^+-	

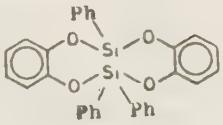
Fortsetzung Tabelle XXVI:

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
306	14,4		2Ph, 
290	100		M^+
274	83,4		0
213	66,5		Ph

$m^*_{gef.}$ = 156,0 (theoret. Wert = 156,4; M^+ = 290, T=213)

136	78,9		2Ph

$m^*_{gef.}$ = 86,8 (theoret. Wert = 86,8; M^+ = 213, T=136)

77	53,4	Ph	

6.3.2. Das NMR-Spektrum

Erwartungsgemäß werden für das NMR-Spektrum des 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxasilols nur Resonanzen im aromatischen Bereich beobachtet. Es treten Multipletts mit Schwerpunkten bei -400,5, -426,0 und -460,2 Hz auf. Das Integrationsverhältnis der Summe der ersten beiden zum dritten Multiplett beträgt annähernd 1:2,5. Demnach können das Multiplett bei -460,2 Hz den Phenylprotonen, die anderen beiden den Protonen am Brenzcatechinrest zugeordnet werden.

Tabelle XXVII: IR-Absorptionsbanden von 2,2 Diphenyl-1.3.2. benzodioxasilol und seinem Dimeren

Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Zuordnung für 2,2 Dichlor-1.3.2. benzodioxasilol nach Allcock[7]
754	o-subst. Aryl	751 o-subst. Aryl
940	Si-O-Aryl	900-1000 Si-O-Aryl
1036	Si-O-C 5-Ring	1035 Si-O-C 5-Ring
1108	Si-O-C	1109 Si-O-C
1115 1119	Si-Ph	
1225	Aryloxy	1220 Aryloxy
1292	Aryloxy	1284 Aryloxy
1498	Aryl	1498 Aryl
1599	Aryl	1590 Aryl

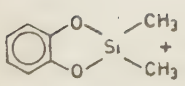
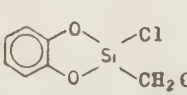
Mit diesen Untersuchungen konnte eindeutig bewiesen werden, daß nicht nur die Benzodioxasilole 2,2 Dimethyl- und 2,2-Dichlor 1.3.2. benzodioxasilol (I und II S.151) sondern auch 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol und 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxasilol (III und IV S.151) im Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht vorliegen. Die Dimerisierung ist offensichtlich auch bei sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie der Phenylgruppe, möglich. Außerdem wurde gezeigt, daß außer den Chlorsilanen auch H-Silane mit 2,2-Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol Coproportionierungsreaktionen eingehen. Im nächsten Kapitel wird ein Mechanismus vorgestellt, der die Bildung aller Coproportionierungsprodukte erklären kann.

6.3.3. Ligandenaustausch: Vorschlag für den Mechanismus

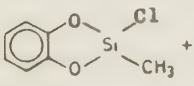
Wie die vorstehenden Untersuchungen zeigen, gelingt der Ligandenaustausch bei den in Tabelle XXVIII aufgeführten Reaktionen 1) - 9), in denen nur die Bildung des Monomeren angegeben wird.

Tabelle XXVIII: Ligandenaustauschreaktionen mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol

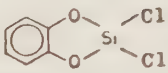
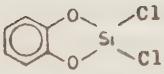
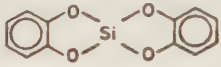
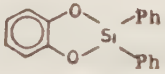
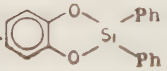
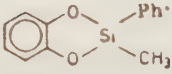
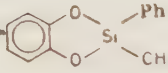
Kapitel:

1)  + $ClH_2CCH_3SiCl_2$ →  + $(CH_3)_2SiCl_2$ 5.1.

A

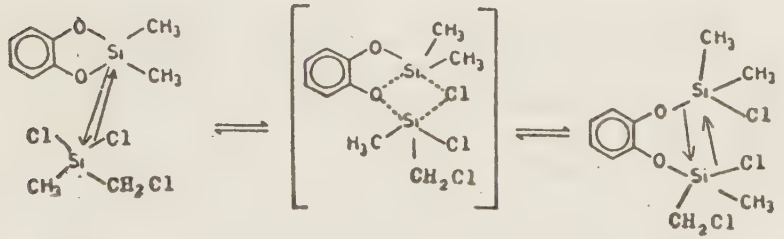
2) A + CH_3SiCl_3 →  + $(CH_3)_2SiCl_2$ 5.3.1.

Fortsetzung Tabelle XXVIII:

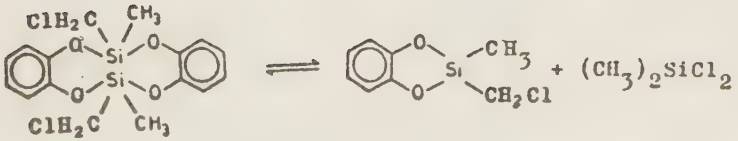
		Kapitel:
3)	A + $SiCl_4$ ⟶  + $(CH_3)_2SiCl_2$	5.4.1.
4)	2  ⟶ + $SiCl_4$	Lit.7), 5.4.1.
5)	A + $SiCl_4$ ⟶ 	Lit.7), 5.4.1.
6)	A + Ph_2SiCl_2 ⟶  + $(CH_3)_2SiCl_2$	6.3.
7)	A + Ph_2SiH_2 ⟶  + $(CH_3)_2SiH_2$	6.3.
8)	A + $PhCH_3SiH_2$ ⟶  + $(CH_3)_2SiH_2$	6.2.
9)	A + $PhCH_3SiCl_2$ ⟶  + $(CH_3)_2SiCl_2$	6.2.

Folgender Mechanismus, dargestellt am Beispiel der Reaktion 1), ist mit allen obengenannten Reaktionen im Einklang.

Die Reaktion läßt sich als nucleophile Substitution am Siliciumatom formulieren. Sie sollte unter Erhalt der Konfiguration über einen quasicyclischen vierzentrigen Übergangszustand ablaufen. Während der einfache Ligandenaustausch gleichzeitig ablaufen wird, ist beim zweifachen Austausch ein Synchronmechanismus aus sterischen Gründen auszuschließen:



B



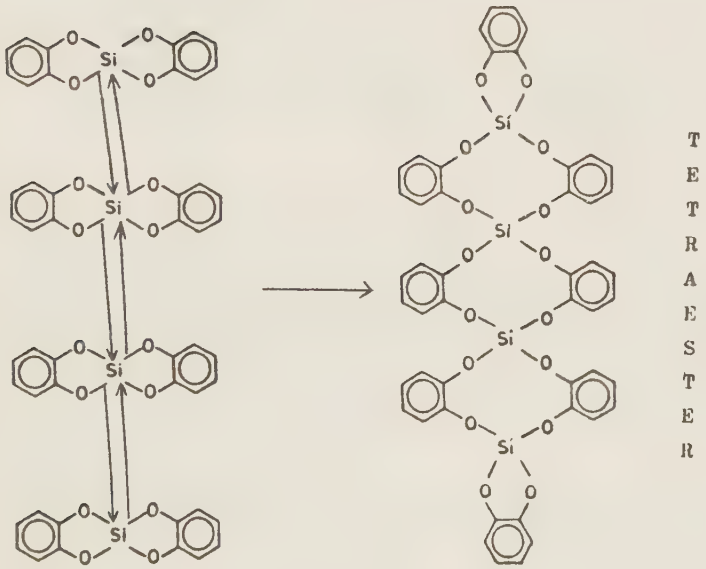
D C

Vergleicht man das Zwischenprodukt B mit dem 5-Ring C, so erscheint B auf den ersten Blick energetisch günstiger als der 5-Ring; zumal die 5-Ringspannung von ca.16 [KJ] bekannt ist. Der 5-Ring kann sich jedoch durch Dimerisierung stabilisieren. Das Gleichgewicht wird nach D ver-

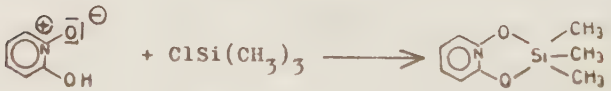
schoben. Für alle in Tabelle XXVIII angeführten Reaktionen, außer 4) und 5), wurde das überwiegende Vorliegen der 10-Ring-Einheit bewiesen. Dieser Reaktionsweg ist im Einklang mit den Ergebnissen aus der Literatur (siehe S.153): eine Wanderung von Alkylgruppen ohne Katalysator soll nach Anderson[38] nicht möglich sein, nach Russel[37] sollen Radikal- und Ionenmechanismus für diese Art von Reaktionen ausgeschlossen sein.

Bei den Untersuchungen über die Spiroverbindung (Tabelle XXVIII 4) und 5)) konnte allerdings auch mit Hilfe der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente keine eindeutige Entscheidung bezüglich der Molekülgröße getroffen werden. Aus dem für den Ligandenaustausch vorgeschlagenen Mechanismus läßt sich jedoch ein in sich konsistentes Modell für die Oligomerisierung der Spiroverbindung ableiten. Im Gegensatz zu dem von Schwarz und Kuchen[6] vorgeschlagenen 20-gliedrigen Tetrameren, könnte dieses Tetramere, im Einklang mit allen bisher untersuchten Benzodioxasilolen und mit dem Strukturvorschlag von A. Weiss, G. Reiff und A. Weiss[11] (siehe S.17), aus 10-Ringeinheiten bestehen, die besonders stabil sein dürften.

Modellvorschlag für die Oligomerisierung der Spiroverbindung aufgrund der mechanistischen Vorstellungen über den Ligandenaustausch:



Für sehr viele siliciumorganische Reaktionen wird ein 5-fach koordinierter Übergangszustand diskutiert. Die kinetischen Untersuchungen über Dimerisierungsreaktionen der Benzodioxasilole stützen diese mechanistische Vorstellung. Wie schon erwähnt sollten auch alle hier dargestellten Ligandenaustauschreaktionen über 5-fach koordinierte Übergangszustände ablaufen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese neutrale Komplexe bilden. Es sollte nun versucht werden, mit einem dem Brenzcatechin verwandten Ligandensystem, 2-Hydroxypyridin-N-oxid, zu einer stabilen, neutralen, 5-fach koordinierten Siliciumverbindung zu gelangen. Nachstehende Reaktion sollte dazu führen:

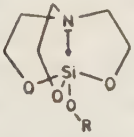
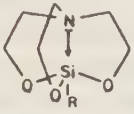
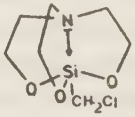


7. Siliciumorganische Verbindungen mit höherer Koordinationszahl als 4

Die Oktettaufweitung am Siliciumatom steht heute aufgrund von gesicherten Ergebnissen außer Zweifel. Siliciumorganische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 5 und 6 lassen sich in folgende Gruppen unterteilen: Lewis Säure-Base-Addukte, Ionenkomplexe und neutrale Chelatkomplexe. Zu jedem Typ seien einige ausgewählte Beispiele erwähnt.

7.1. Lewis Säure-Base-Addukte

Siliciumhalogenide und Silane bilden als Lewis-Säuren eine Reihe von Additionsverbindungen. Die Lewis-Basen enthalten als Donoratome Stickstoff[39,40,41,42], Sauerstoff in Phosphinoxiden[43,44,45] oder Sulfoxiden[46]. Auch die Silatrane[47,48,49]

können zu den Additionsverbindungen gezählt werden. In einigen Substanzen werden Koordinationszahlen bis zu 8 diskutiert; zum Beispiel in Komplexen mit Schiff-Basen[50]. Eine weitere Arbeit berichtet darüber, daß in Komplexen von Chlorsilanen mit stickstoffhaltigen Basen, wie Pyridin oder Pyridin-N-oxid, die Koordinationssphäre des Chlors, nicht die des Siliciums beansprucht wird[51].

7.2. Ionenkomplexe

Der erste kationische oktaedrische Komplex Tris(acetylacetonato)-siliconiumchlorid wurde im Jahre 1903 von Dilthey[1] synthetisiert. Andere Diketone oder enolisierende Verbindungen können geeignete Ligandensysteme darstellen. Beispiele hierfür sind das von A. Weiss und D. Harvey[52] dargestellte Tris(2-oxypyridin-N-oxy)-siliconiumchlorid oder die von G. Schott und Mitarbeitern[53] dargestellten Verbindungen Tris(1-phenyl 2 carbäthoxy)-siliconiumchlorid, Benzoylaceton- und Dibenzoylmethan-Komplexe. Das von A. Rosenheim[3] beschriebene Tris(o-

phenylendioxy)silikat war wohl der erste anionische Komplex. A. Weiss und Mitarbeiter[11,54] stellten im Zusammenhang mit der Silikoseforschung eine größere Zahl von o-Arylendioxysilikaten dar.

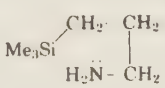
7.3. Neutrale Chelatkomplexe

Über neutrale oktaedrische Silicium-Komplexe ist bis heute noch wenig bekannt. Ausgangssubstanzen mit einer oder zwei Si-C-Bindungen sind für die Synthese von wohldefinierten Verbindungen verwendet worden. Im wässerigen Medium konnten keine definierten Verbindungen erhalten werden. Die Problematik des Nachweises von neutralen Chelatkomplexen soll an folgenden Beispielen für die 5-fach Koordination am Siliciumatom gezeigt werden. G. Schott und K. Golz[55] diskutieren zwei Komplexstrukturen für die von ihnen synthetisierten Produkte der Zusammensetzung $R\text{-}Si(diket)_2\ Cl$

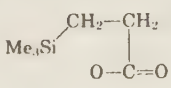
1. $(R\text{-}Si(diket)_2)^+ Cl^-$
2. $(R\text{-}Si(diket)_2Cl)$

Im einzelnen schreiben die Autoren: " Im ersten Fall ist das Cl^- als Ion außerhalb der Koordinationssphäre, im zweiten Fall ist es kovalent als 6. Ligand direkt an Silicium gebunden. Neben beiden Extremen ist noch die Möglichkeit eines Übergangszustandes zu diskutieren, in dem die Si-Cl-Bindung den Charakter einer sehr geschwachten Kovalenz bei starker Polarität besitzt. Die Anordnung

der Liganden müßte dann einem sehr verzerrten Oktaeder entsprechen ". Die leichte Austauschbarkeit des Cl^- Ions und Hinweise aus UV-Spektren führen die Autoren zu dem Schluß, daß die Struktur 1. wahrscheinlicher ist. Als zweites Beispiel sei die Arbeit von L.H. Sommer und W. H. Knoth[56] angeführt. Sie synthetisierten eine große Anzahl von formal 4-fach koordinierten Siliciumverbindungen. Alle Substanzen enthielten außer der Trimethylsilylgruppe Carbonylgruppen, die aufgrund ihrer intramolekularen Positionen günstig für die Koordination mit dem Siliciumatom waren. Die Grundidee und die Untersuchungsmethode (IR-Spektroskopie) wurden auch in der Arbeit von R. West[57] verwendet. Zusätzliche Arbeiten über die Basizität und Acidität folgender Verbindungen:

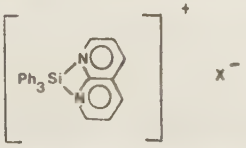


58)



59)

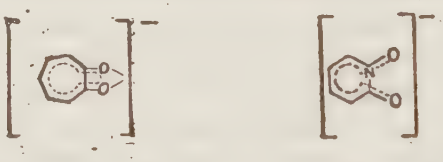
veranlaßten L.H. Sommer, einem Kapitel seiner Monographie folgenden Titel zu geben: " Failure of silicon in Me_3SiY to give expanded-octet-bonding " [60]. 1963 berichteten Joyce,Corey und West[61] über die Darstellung folgenden kationischen, 5-fach koordinierten Silicium-Komplexes



Dieser Komplex enthält eine Triphenylsilylgruppe. Der Unterschied zum Trimethylsilylrest besteht darin, daß die Phenylgruppe dazu imstande ist, Elektronen vom Silicium abzuziehen, wodurch eine Erniedrigung der 3d-Niveaus und damit Komplexbildung begünstigt wird.

7.4. 2-Hydroxypyridin-N-oxid als Chelatligand für Siliciumverbindungen

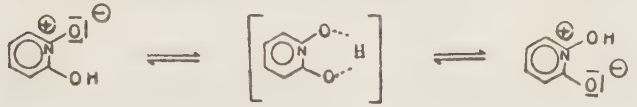
A. Weiss und D. Harvey[52,62] zeigten, daß 2-Hydroxypyridin-N-oxid ein starkes chelatisierendes Agens für Silicium darstellt. Es bildet mit Silicium einen 6-fach koordinierten kationischen Komplex, den die genannten Autoren durch Trennung der optischen Enantiomeren mit (-) Dibenzoyl-(+)-Weinsäure bewiesen. Dieses Ligandensystem ist mit Acetylaceton[1] und Tropolon[63,64] insofern vergleichbar, als es einen kationischen oktaedrischen Komplex bildet. Im Unterschied zum Acetylaceton, dessen Komplex in wässerigem Medium nicht isoliert werden kann, sind die Verbindungen von Tropolon und 2-Hydroxypyridin-N-oxid mit Kieselsäure erhältlich. Dies mag entweder an den unterschiedlichen Bindungssystemen - das Bindungssystem im 2-Hydroxypyridin-N-oxid ist dem des Tropolons stark verwandt-



liegen, oder aber in dem Unterschied der 5- oder 6-Ring-Bildung. Die Frage, ob diese 5-Ringe in den kationischen Komplexen auch eine Gleichgewichtsreaktion Monomer/Dimer eingehen, kann noch nicht beantwortet werden. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich von 2-Hydroxypyridin-N-oxid mit Brenzcatechin von Interesse. Von Brenzcatechin sind außer oktaedrischen[11,65] und 5-fach koordinierten Komplexen[66] noch tetraedrische Verbindungen mit 5-Ring/10-Ring-Gleichgewichten[8,9] bekannt.

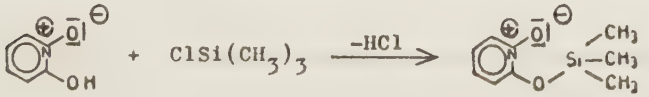
2-Hydroxypyridin-N-oxid (I) bildet ein Tautomeren-Gleichgewicht mit 1-Hydroxypyridon(2) (II), das sich über einen

energetisch günstigen 5-Ring (III) einstellt[67,68].



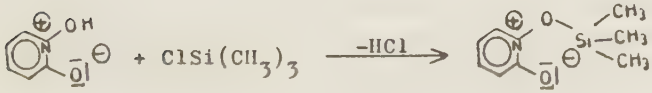
I III II (1)

Die instabile Übergangsstufe (III) hat, durch die Verwandtschaft der Bindungssysteme von 2-Hydroxypyridin-N-oxid und Brenzcatechin, eine gewisse Ähnlichkeit mit den monomeren Benzodioxasilolen, die an Stelle des Wasserstoffatoms Diorganosilylgruppen tragen. Aus der präparativen Element-Stickstoff-Chemie ist die stabilisierende Wirkung der Trimethylsilylgruppe im Vergleich zu Wasserstoff aus vielen Reaktionen bekannt. Es sollte nun möglich sein, die Zwischenstufe (III) durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan zu stabilisieren. Aufgrund des Tautomeren-Gleichgewichts (1) sind bei dieser Reaktion hauptsächlich nach den Reaktionen (2) und (3) zwei Produkte (IV,VI) zu erwarten:



(2)

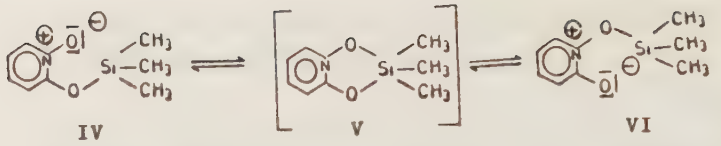
IV



(3)

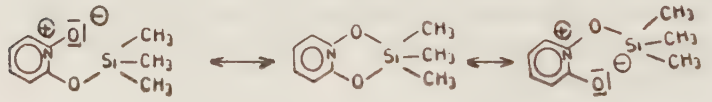
VI

In Analogie zur Reaktion (1) ist jedoch ein Isomeren-Gleichgewicht zwischen der C-O-silylierten (IV) und der N-O-silylierten (VI) Verbindung (4) vorstellbar:



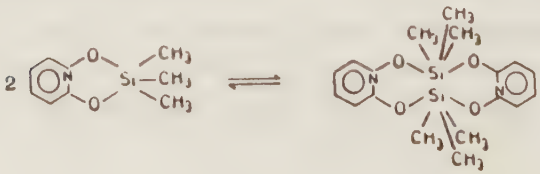
IV V VI (4)

In der Reaktionsgleichung (4) wird die Verbindung V als instabile Übergangsstufe formuliert. Das Siliciumatom kann jedoch aufgrund seiner energetisch tiefliegenden d-Orbitale als Lewis-Säure fungieren; die Sauerstoffatome der Verbindungen IV und VI haben durch ihre Ladung starken Lewis-Base-Charakter. Die intramolekularen Positionen dieser beiden Gruppen sind für eine Bindungsbildung sehr günstig. Falls diese Bindung zustande kommt und stark genug ist, werden IV, V und VI besser durch ein mesomeres System (5) als durch die Gleichgewichtsreaktion (4) beschrieben:



IV V VI (5)

Der Beitrag der zwitterionischen Strukturen IV und VI sollte wesentlich kleiner sein als der von V, da bei V eine Stabilisierung über die d-Orbitale zum intramolekularen Ladungsausgleich führt. In Analogie zu den Benzodioxasilolen könnte auch die Dimerisierung (6) eintreten. Der Nachweis des Dimeren wäre ein sicherer Beweis dafür, daß diese Verbindung als neutraler 5-fach koordinierter Komplex vorliegt.



(6)

7.4.1. Reaktion von Trimethylchlorsilan mit 2-Hydroxypyridin-N-oxid

In der Literatur wurde diese Reaktion noch nicht beschrieben. Der Grund dafür ist besonders in zwei Bedingungen dieser Reaktion zu suchen: Erstens ist 2-Hydroxypyridin-N-oxid in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich; zweitens ist der Zeitbedarf der Reaktion von etwa 4 Wochen extrem groß. Zu 11,1 g (0,1 Mol) frisch sublimiertem 2-Hydroxypyridin-N-oxid wird eine Lösung von 13 ml (0,1 Mol) Trimethylchlorsilan in 500 ml absolutem n-Hexan gegeben. Unter Rückflußkochen und starkem Rühren verläuft die Reaktion über einen Zeitraum von 4 Wochen. Dabei müssen besondere apparative Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um den Eintritt von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Es empfielt sich ein Aufbau mit mehreren hintereinander geschalteten Trockenrohren. Als Trockenmittel wurden verwendet: Molekularsieb 4 Å (2 Rohre), Phosphorpentoxid (1 Rohr), Calciumchlorid (1 Rohr); das Quecksilberüberdruckventil an der HV-Apparatur schloß nach außen ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter Anlegen eines sehr geringen Vakuums abgezogen. Das Reaktionsprodukt sublimiert bei Raumtemperatur bei 1 Torr als farbloser Festkörper.

7.4.2. Charakterisierung des Reaktionsprodukts

Im Gegensatz zu 2-Hydroxypyridin-N-oxid löst sich das Produkt gut in aromatischen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen und sehr gut in Aceton. Molekulargewichtsbestimmungen

in Chloroform ergaben einen Mittelwert von 158 (159, 157,157). Dieser Wert deutet darauf hin, daß eine monomere Verbindung vorliegt, in Übereinstimmung mit dem relativ niedrigen Sublimationspunkt (Raumtemperatur, 1 Torr). Das monomere 2,2,2 Trimethyl 1.3.2. pyridinodioxasilol V und die zwitterionischen Verbindungen IV und VI haben ein Molekulargewicht von 183. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Substanz sehr hydrolyseempfindlich ist. Bei IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte beobachtet werden, daß gegenüber 2-Hydroxypyridin-N-oxid mehrere neue Absorptionsbanden auftraten. Verwendet man jedoch denselben KBr-Preßling ca. 10 Minuten später für ein neues IR-Spektrum, so verschwinden die neuen Banden und die des 2-Hydroxypyridin-N-oxids treten wieder auf. Das Vorliegen eines Dimeren kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Die Verunreinigungen durch Hydrolyseprodukte sollten auch die Erklärung dafür sein, daß die Analysendaten weniger befriedigend mit den für IV,V und VI berechneten Werten übereinstimmen:

Analyse (C,H,N,Si)

gefunden:	berechnet für: $C_8H_{13}NO_2Si$
C = 48,70%	52,40
H = 4,82%	7,10
N = 8,30%	7,65
Si = 12,88%	15,30

Spektroskopische Untersuchungen sollten nun mehr Informationen über die Natur dieses Reaktionsprodukts liefern.

7.4.3. Das NMR-Spektrum

Von frisch sublimierten Proben wurden Spektren in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton und Benzol) aufgenommen. Bei dem Spektrum in deuteriertem Aceton waren im Methylbereich zwei Signale bei -4,0 Hz und -18,0 Hz zu beobachten. Außerdem traten im aromatischen Bereich zwei Multipletts mit Schwerpunkten bei -382,0 Hz und -453,0 Hz auf. Das Integrationsverhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen betrug annähernd 9:4. Beim Vergleich mit dem Spektrum in deuteriertem Benzol stellte sich eine starke Lösungsmittelabhängigkeit bezüglich der Intensitäten der Protonenresonanzen im Methylbereich heraus. Die Lage dieser Signale blieb hingegen konstant. Im aromatischen Bereich konnte keine Veränderung, weder der Intensitäten noch der Verschiebung, beobachtet werden. Im Spektrum mit Benzol als Lösungsmittel trat im Methylbereich fast ausschließlich das Signal bei -18,0 Hz auf. Jedoch konnte das Signal bei -4,0 Hz bei sehr großer Verstärkung des Spektrums noch beobachtet werden. Das Integrationsverhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen betrug auch im Lösungsmittel Benzol 9:4. Obwohl das Auftreten von zwei Methylsignalen und deren Verschiebung (-4,0 und -18,0 Hz) stark an das Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht von 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (-2,5 und -18,0 Hz) erinnert, ist die Schlußfolgerung, daß dieses System mit den Gleichungen (5) und (6) beschrieben werden muß, nicht erlaubt, da bei der Beschreibung nach Gleichung (4) ähnliche Effekte zu erwarten wären. Die Lösungsmittelabhängigkeit favorisiert jedoch aus folgenden Gründen das Gleichungssystem (5) und (6): Bei den zwitterionischen Verbindungen IV und VI ist es schwer vorstellbar, daß bei einem Lösungsmittelwechsel die Gleichgewichtslage drastisch verändert wird. Wird hingegen in Analogie zum Monomeren/Di-

meren-Gleichgewicht des 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilols das Signal bei -4,0 Hz einem Monomeren, das bei -18,0 Hz einem Dimeren zugeordnet, so läßt sich die Lösungsmittelabhängigkeit verstehen. Lösungsmittel mit starken Donoratomen, wie zum Beispiel Sauerstoff im Aceton, sind in der Lage, durch Belegen der 6. Koordinationsstelle des Siliciumatoms stabilisierend zu wirken. Unter der Bedingung, daß die Zuordnung der Signale richtig ist, muß dieser Stabilisierungseffekt beim Monomeren großer als beim Dimeren sein. Sterische Gründe dürften dafur verantwortlich sein. Bei Lösungsmitteln wie Benzol ist dieser Einfluß jedoch nicht zu erwarten. Temperaturabhangige Untersuchungen in Toluol zeigten bis zu Temperaturen von 140° keine meßbaren Veränderungen. Bei einer Temperatur von 150° C konnte nach vier Tagen festgestellt werden, daß Reaktionen stattgefunden hatten. Es traten neue irreversible NMR-Signale bei -202,5 Hz, -207,5 Hz und -215,0 Hz auf. Die Resonanzen bei -4,0 Hz und -18,0 Hz hatten in diesem Spektrum annahernd gleiche Intensitaten. Nach der Losungsmittelabhangigkeit und dem zuletzt genannten Temperatureffekt erscheint die Beschreibung des Reaktionsprodukts als Monomeren/Dimeren-Gleichgewicht wahrscheinlicher als das Isomeren-Gleichgewicht der zwitterionischen Strukturen.

7.4.4. Das IR-Spektrum

In seinem Artikel uber IR-spektroskopische Untersuchungen an Trimethylsilylverbindungen schreibt H. Burger[69] " Im IR-Spektrum eines Trimethylsilyl-Gruppen tragenden Molekuls ist die asymmetrische Schwingung der CH_3-Gruppe bei 850 cm^{-1} die intensivste oder eine der intensivsten Banden. Sie wird gern zum Nachweis von Me_3Si-Gruppen heran-

gezogen. Zusammen mit der scharfen IR-Bande bei 1250 cm^{-1} ist dieser Nachweis sicher ". Außer diesen beiden Banden sind noch einige Besonderheiten, die die 5-fach Koordination dieses Produkts stützen, in diesem Spektrum vorhanden. Im Bereich von 915-990 cm^{-1}, der typisch für Si-O-Schwingungen tetraedrischer Anordnung ist, tritt keine Absorption auf. Es erscheint jedoch eine Bande bei 778 cm^{-1}, die charakteristisch für 5-fach Koordination am Silicium ist. Die Absorption bei 903 cm^{-1} ist bekannt für Si-O-Schwingungen in Heterocyclen. Die Bande bei 1025 cm^{-1} kann wieder dem gespannten 5-Ring zugeordnet werden. Die Verschiebung von 5-10 kleineren Wellenzahlen läßt sich mit der größeren Masse der Trimethylsilyl-Gruppe gegenüber der Dimethylsilyl-Gruppe erklären.

Im Zusammenhang mit der C-O-Schwingung bei 1630-1660 cm^{-1} (ca. 10 Wellenzaheln höher als im 2-Hydroxypyridin-N-oxid) sind die Ergebnisse von J.J. Flynn und F.P. Boer[70] interessant, die die Verschiebung in diese Richtung erklären. Die Autoren fanden, daß die C-O-Bindung in 5-gliedrigen cyclischen Estern von Elementen der 2. Periode eine große Variation im Bindungsabstand zeigen, besonders wenn die Ringe ungesättigt sind. Eine Begründung für die starke Bindungsverkürzung gegenüber der normalen C-O-Einfachbindung geben die Autoren nicht an, schließen jedoch aus, daß dieser Effekt ausschließlich auf Änderungen in der Hybridisierung zurückzuführen ist. Diese Bindungsverkürzung führt dazu, daß die Absorption im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen liegt.

Tabelle XXIX: IR-Absorptionsbanden für die Verbindung 2,2,2 Trimethyl 1.3.2. pyridinodioxasilol und seinem Dimeren

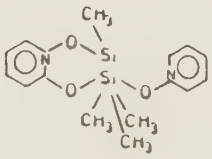
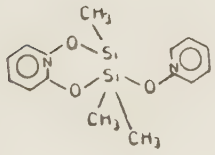
Wellenzahl $[cm^{-1}]$	Zuordnung
418	$C-H_3$
563	$C-H_3$
756	o-subst. Aryl
778	typ. für 5-fach koord. Si
840-50	$SiMe_3$
903	Si-O (Heterocyclen)
1025	Si-O-C 5-Ring
1114	Si-O-C
1204	Aryloxy
1250	$SiMe_3$
1278	Aryloxy
1580	Aryl
1650-60	C-O (5-Ring)

Die Abbildung des Spektrums erscheint in Anhang 9

7.4.5. Das Massenspektrum

Das IR-Spektrum lieferte sichere Hinweise, daß es sich bei diesem Reaktionsprodukt um eine 5-fach koordinierte Siliciumverbindung handelt. Durch das Massenspektrum kann eindeutig bewiesen werden, daß 2,2,2 Trimethyl 1.-3.2. pyridinodioxasilol sowohl monomer als auch dimer vorliegt. Obwohl der Molekülionenpeak $2M^+$ = 366 fehlt, lassen sich die Fragmente von m/e = 320 bis m/e = 211 und der metastabile peak bei 290 nur mit dem Zerfall von dimerem 2,2,2 Trimethyl 1.3.2. pyridinodioxasilol deuten. Der peak bei m/e = 183 ist in Übereinstimmung mit dem Monomeren.

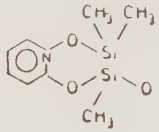
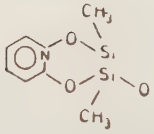
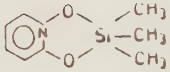
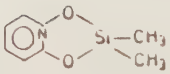
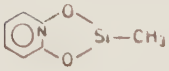
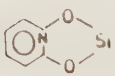
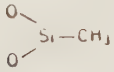
Tabelle XXX: Massenspektrum von 2,2,2 Trimethyl 1.3.2.-pyridinodioxasilol und seinem Dimeren

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen
320	51,0		$H_3C-O-CH_3$
305	100		$H_3C-O-CH_3$, CH_3

Fortsetzung Tabelle XXX:

m/e	rel. Intens.%	Ion	elimin. Teilchen

$m^*_{ref.}$ = 290,5 (theoret. Wert = 290,7; M^+=320, T=305)

226	67,2		$3CH_3$,
211	97,5		$4CH_3$,
183	50,5		M^+
168	100		CH_3
153	64,1		$2CH_3$
138	51,5		$3CH_3$
75	98,4		

8. Anhang

8.1. Beschreibung der experimentellen Durchführung der Reaktionen 1a)-2b) S.154

Da es sich bei allen Reaktionspartnern der Reaktionen 1a) bis 2b) S.154 um hydrolyseempfindliche Substanzen handelt, wurden vom Glasbläser besondere Reaktionsgefäße (siehe Skizze S.105) angefertigt. Nach dem Einfüllen der Reaktionsmischung wurden die Lösungen eingefroren und die Gefäße am Hochvakuum abgeschmolzen. Dieses Verfahren gewährleistete optimalen Feuchtigkeitsausschluß während der Reaktion; außerdem konnte die Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion , wie in Kapitel 5.1. für die Darstellung von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol ausführlich beschrieben, unter Schutzgas zur Aufarbeitung umgefüllt werden.

Reaktion von Diphenyldichlorsilan mit 2,2 Dimethyl 1.3.2.-benzodioxasilol:

Eine Lösung von 11 ml (0,05 Mol) Diphenyldichlorsilan und 8,8 g (0,05 Mol) 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol in ca. 150 ml Benzol wurde unter Stickstoff mit Hilfe eines Gabelstücks in das oben erwähnte Reaktionsgefäß gefüllt. Nach dem Einfrieren der Lösung mit flüssigem Stickstoff wurde unter Hochvakuum abgeschmolzen. Die Reaktion verlief in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von 340° über 9 Tage. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in einen Schlenkkolben umgefüllt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der bräunlich-weiße Rückstand aus Toluol und n-Pentan umkristallisiert. Danach wurde am Hochvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt des Produkts betrug 156-158° C.

Reaktion von Diphenylsilan mit 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol:

8,8 g (0,05 Mol) 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol wurder zu einer Lösung von 9,5 ml (0,05 Mol) Diphenylsilan in 150 ml absolutem Benzol gegeben. Die Lösung wurde unter Stickstoff in das Reaktionsgefäß gefüllt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und am Hochvakuum abgeschmolzen. Die Reaktion fand in einem Röhrenofen bei 230° statt. Nach drei Tagen war die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der Schmelzpunkt dieses Produkts betrug 154-157° C.

Reaktion von Phenylmethyldichlorsilan mit 2,2 Dimethyl-1.3.2. benzodioxasilol:

Eine Lösung von 8 ml (0,05 Mol) Phenylmethyldichlorsilan und 8,8 g 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol (0,05 Mol) in 150 ml absolutem Benzol wurde unter Stickstoff in das Reaktionsgefäß gefüllt und mit flussigem Stickstoff eingefroren. Danach wurde das Reaktionsgefaß unter Hochvakuum abgeschmolzen. Bei 340-350° C betrug die Reaktionszeit 10 Tage. Nach dem Umfüllen der Reaktionsmischung in einen Schlenkkolben wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt fiel als braunes Öl an. Dieses Öl wurde mit 10 ml Acetonitril und 10 ml n-Pentan aufgenommen. Es entstanden zwei Phasen. Die n-Pentan-Phase enthielt die Verunreinigungen. Nach dem Trennen der beiden Phasen wurde das Acetonitril abgezogen; zurück blieb ein farbloser Feststoff. Nach dreimaligem Waschen mit n-Pentan und anschließendem Trocknen am Hochvakuum betrug der Schmelzpunkt dieses Produkts 110-111° C.

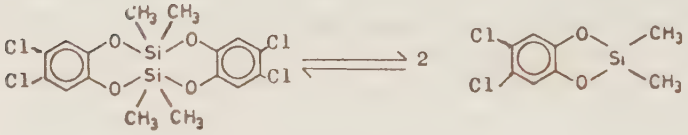
Reaktion von Phenylmethylsilan mit 2,2 Dimethyl 1.3.2.-benzodioxasilol:

Eine Lösung von 12 ml (0,05 Mol) Phenylmethylsilan und 8,8 g (0,05 Mol) 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol in 150 ml absolutem Benzol wurde in das Reaktionsgefäß gefüllt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Danach wurde das Reaktionsgefäß am Hochvakuum abgeschmolzen. Die Reaktion verlief bei 220° C in einem Trockenschrank. Nach drei Tagen wurde die Reaktionslösung wie im vorigen Abschnitt beschrieben aufgearbeitet. Der Schmelzpunkt dieses Produkts betrug 109-110° C.

8.2. Meßpunkte der NMR-Spektren zur Untersuchung des Monomeren/Dimeren-Gleichgewichts der Benzodioxasilole

8.2.a) Gleichgewichtsmessungen

Tabelle XXXI: Intensitäten der Methylprotonen-Signale der Gleichgewichtsreaktion:
(c = 0,312 molar)



Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
50°	15,45	3,99	60°	11,39	4,14
	14,85	3,92		11,03	3,97
	15,53	3,75		12,00	4,10
	14,85	3,49		11,36	4,68
	15,50	3,73		11,41	4,22
	15,24	3,85		11,31	4,08
	15,72	3,95		11,30	3,95
	15,33	4,20		11,58	4,05
	15,63	3,78		11,70	4,14
	15,23	4,20		11,35	4,15
	15,41	3,85		11,40	4,13

Fortsetzung Tabelle XXXI:

Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
55°	15,18	4,49	65°	14,73	6,24
	15,20	4,21		14,24	5,10
	15,62	4,49		14,49	5,01
	15,07	4,49		14,78	5,12
	14,65	4,26		14,73	5,38
	15,05	4,68		14,53	5,18
	15,30	4,49		14,76	5,20
	15,61	4,52		14,62	5,05
	15,40	4,50		14,51	5,32
	15,04	4,50		14,82	4,99
	15,50	4,54		14,51	5,32
70°	I_{10}	I_5	80°	I_{10}	I_5
	13,78	4,60		13,77	7,03
	14,54	4,95		14,31	7,34
	14,19	4,70		14,20	7,10
	14,78	5,05		14,32	7,50
	14,88	5,57		14,60	7,26
	15,04	5,78		14,10	7,51
	14,68	5,43		13,85	7,34
	14,66	5,43		13,94	7,32
	14,42	5,30		13,90	7,34
	14,87	5,54		14,15	7,36
	14,87	5,53		14,10	6,99
75°	I_{10}	I_5	85°	I_{10}	I_5
	13,33	5,32		11,77	7,10
	13,27	5,50		11,79	7,09
	13,20	5,42		11,93	7,00

Fortsetzung Tabelle XXXI:

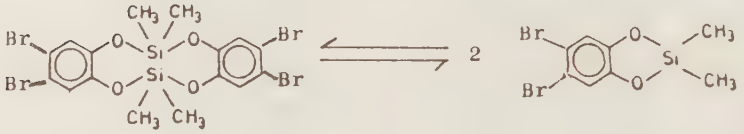
Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
75°	13,11	5,32	85°	11,37	6,80
	13,26	5,55		11,86	6,91
	13,21	5,57		11,26	6,93
	13,22	5,67		11,40	7,23
	13,30	5,53		11,57	7,35
	13,08	5,31		11,93	7,26
	13,40	5,61		11,24	7,00
	13,22	5,62		11,34	7,22
90°	I_{10}	I_5	100°	I_{10}	I_5
	11,80	7,49		10,40	9,25
	11,41	7,80		10,50	9,20
	11,94	7,88		10,80	8,85
	11,25	7,75		10,21	8,67
	11,40	8,34		10,49	9,11
	11,55	8,10		10,51	9,02
	11,22	7,73		10,54	9,11
	12,05	7,93		10,50	9,50
	11,90	8,04		10,32	8,82
	11,62	8,40		10,49	8,90
	11,81	8,25		10,60	9,00
95°	I_{10}	I_5	105°	I_{10}	I_5
	11,21	7,46		10,79	9,75
	11,16	8,05		10,60	9,41
	11,43	7,15		10,47	9,37

Fortsetzung Tabelle XXXI:

Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
95°	10,76	7,43	105°	10,69	9,02
	11,04	7,86		10,10	9,48
	11,20	8,84		10,23	9,68
	11,13	7,64		10,93	9,70
	11,12	8,10		10,52	9,22
	11,27	8,05		10,57	9,25
	11,38	8,08		10,36	9,24
	11,29	7,92		10,87	9,10
110°	I_{10}	I_5	120°	I_{10}	I_5
	9,70	9,42		8,10	9,30
	9,90	9,56		7,92	9,85
	9,57	9,60		7,84	10,00
	9,53	9,33		7,78	10,13
	9,50	9,50		7,80	10,05
	9,66	9,65		7,79	10,10
	9,54	9,55		7,75	10,05
	9,51	9,39		7,68	10,02
	9,18	9,20		7,90	10,05
	9,61	9,30		7,87	10,00
	9,58	9,50		7,84	9,95

Tabelle XXXII: Intensitäten der Methylprotonen-Signale der Gleichgewichtsreaktion:

(c = 0,111 molar)



Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
50°	9,51	4,50	60°	10,44	5,70
	9,32	4,41		10,66	6,04
	9,18	4,50		10,38	6,08
	9,55	4,32		10,18	5,90
	9,20	4,31		10,67	6,32
	9,72	4,25		10,43	6,11
	9,29	4,21		10,36	6,38
	9,56	4,51		10,25	5,29
	9,11	4,32		10,46	5,52
	9,30	4,31		10,85	5,40
	9,45	4,34		10,62	6,00
55°	I_{10}	I_5	65°	I_{10}	I_5
	9,35	4,41		8,07	4,78
	9,52	4,53		7,74	5,00
	9,71	4,35		8,43	4,60
	9,33	4,22		8,10	4,80
	9,43	4,48		8,45	4,81

Fortsetzung Tabelle XXXII:

Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
55°	9,30	4,57	65°	8,11	4,87
	9,60	4,28		8,00	5,27
	9,23	4,20		8,48	4,80
	9,26	4,31		8,56	4,55
	9,46	4,42		8,25	4,77
70°	I_{10}	I_5	80°	I_{10}	I_5
	8,05	5,35		6,70	6,16
	8,30	5,27		6,76	5,97
	8,03	5,34		6,76	5,87
	7,89	5,51		6,80	5,88
	7,84	5,39		6,75	5,73
	7,74	5,39		6,90	5,64
	8,20	5,32		6,72	5,73
	7,80	5,15		6,91	5,89
	7,88	5,40		6,78	5,72
	7,73	5,34		6,78	5,81
	7,73	5,32		6,64	5,75
75°	I_{10}	I_5	85°	I_{10}	I_5
	8,12	6,94		8,66	9,91
	7,48	6,71		8,76	10,00
	7,45	6,70		8,61	10,26
	7,47	6,66		8,80	10,26
	7,41	6,56		8,40	10,07

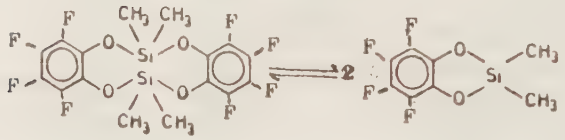
Fortsetzung Tabelle XXXII:

Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
75°	7,90	6,21	85°	8,86	10,14
	8,13	6,30		8,85	10,37
	8,03	6,15		8,90	10,62
	7,43	6,50		8,99	10,06
	7,50	6,50		8,70	10,67
	7,30	6,60		8,74	10,05
90°	I_{10}	I_5	100°	I_{10}	I_5
	8,10	10,36		6,00	8,40
	8,73	9,50		6,12	8,55
	8,29	9,64		6,18	8,55
	8,43	9,81		5,75	8,24
	7,87	10,79		5,32	8,27
	7,87	10,48		5,70	8,16
	8,67	10,35		5,84	8,32
	8,43	10,10		5,19	7,87
	8,38	9,92		5,55	7,75
	8,17	9,78		5,55	7,80
	8,10	10,34		5,52	8,19
95°	I_{10}	I_5	105°	I_{10}	I_5
	7,45	9,02		6,70	11,25
	7,52	9,28		6,70	11,00
	7,58	9,85		7,00	11,70
	7,38	9,79		6,90	11,57
	7,62	10,00		6,70	11,28

Fortsetzung Tabelle XXXII:

Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
95°	7,52	9,66	105°	6,68	11,64
	7,54	10,00		7,07	12,06
	7,55	9,65		6,84	11,71
	7,55	10,02		6,99	11,72
	7,48	9,61		7,09	11,51
	7,62	9,85		7,14	11,38
110°	I_{10}	I_5	120°	I_{10}	I_5
	5,90	11,78		5,38	12,18
	5,80	11,56		5,56	11,93
	5,82	11,85		5,39	12,06
	5,81	11,96		5,24	12,00
	5,94	12,10		5,19	11,30
	5,90	11,96		5,30	11,55
	5,85	11,69		5,38	11,67
	5,90	11,51		5,14	11,81
	5,79	11,65		5,40	12,20
	6,15	11,90		5,14	11,60
	6,02	12,01		5,18	11,25
116°	I_{10}	I_5	116°	I_{10}	I_5
	6,40	12,55		6,18	12,60
	6,30	12,20		6,30	12,35
	6,31	12,25		6,22	12,21
	6,23	12,15		6,15	11,95
	6,20	12,43		6,40	12,35

Tabelle XXXIII: Intensitäten der Methylprotonen-Signale der Gleichgwichtsreaktion:
(c = 0,108 molar)



Temp.	I_{10}	I_5	Temp.	I_{10}	I_5
70°	17,33	1,41	75°	14,02	1,50
	17,70	1,57		14,75	1,56
	17,53	1,58		15,06	1,57
	17,71	1,56		14,77	1,46
	17,80	1,58		15,06	1,64
	17,70	1,51		15,04	1,45
	17,52	1,52		14,71	1,64
	17,40	1,37		15,16	1,38
	17,67	1,43		15,15	1,34
	17,30	1,53		15,60	1,48
80°	I_{10}	I_5	85°	I_{10}	I_5
	16,95	1,71		17,92	1,87
	16,92	1,70		17,72	1,94
	16,61	1,75		18,16	1,88
	17,06	2,00		17,90	1,82
	16,91	1,83		18,09	1,86
	16,22	1,92		17,87	1,99
	16,66	1,94		18,17	2,11

Fortsetzung Tabelle XXXIII:

80°	I_{10}	I_5	85°	I_{10}	I_5
	16,74	1,77		17,87	1,99
	16,82	1,94		17,64	1,94
	16,21	1,81		17,61	1,95
91°	I_{10}	I_5	95°	I_{10}	I_5
	15,44	2,03		17,56	2,80
	15,56	2,26		17,80	2,55
	15,15	2,25		17,50	2,55
	15,35	2,25		17,25	2,50
	15,50	2,35		17,30	2,55
	15,26	2,14		17,20	2,72
	15,11	2,22		17,70	2,75
	15,35	2,29		17,46	2,80
	15,28	2,25		17,24	2,65
	15,29	2,28		17,25	2,70
100°	I_{10}	I_5	105°	I_{10}	I_5
	17,19	2,97		15,38	2,96
	18,15	3,00		15,24	2,70
	17,31	2,92		15,16	2,61
	17,09	3,05		15,36	2,72
	13,80	2,50		15,30	2,87
	15,51	2,50		14,90	2,65
	13,95	2,40		15,38	2,85
	14,14	2,68		14,90	2,65
	14,01	2,50		15,45	2,80
	14,06	2,39		15,36	2,72

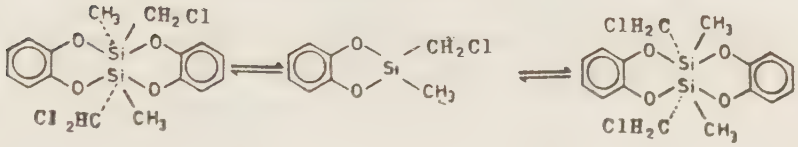
Fortsetzung Tabelle XXXIII:

110^{o}	I_{10}	I_5	115^{o}	I_{10}	I_5
	14,30	2,84		16,07	3,60
	14,46	2,86		16,04	3,56
	14,54	2,83		15,81	3,50
	15,39	2,91		14,81	3,84
	14,92	2,86		15,20	3,72
	14,73	2,81		14,85	3,79
	15,35	2,88		14,47	3,80
	14,79	2,73		14,89	3,86
	14,73	2,81		15,48	3,73

120^{o}	I_{10}	I_5
	13,61	3,54
	13,04	3,38
	12,90	3,40
	12,77	3,86
	13,18	3,73
	12,80	3,50
	13,24	3,53
	12,83	3,44
	12,72	3,42
	12,99	3,46

Tabelle XXXIV: Intensitäten der Methylprotonen-Signale für die Gleichgewichtsreaktionen:

(c = 0,538 molar)



Temp.	I_5	I_{10}^{I}	I_{10}^{II}	Temp.	I_5	I_{10}^{I}	I_{10}^{II}
60°	2,51	7,29	9,53	70°	2,88	7,18	7,95
	2,42	7,22	9,11		3,09	7,45	7,92
	2,52	7,28	9,46		2,91	7,43	7,83
	2,61	7,27	9,68		3,06	7,08	7,77
	2,67	7,13	9,42		3,13	7,42	7,82
	2,52	7,01	9,12		3,04	7,41	8,08
	2,42	7,40	9,48		3,08	7,23	8,13
	2,40	7,16	9,33		3,04	7,01	7,98
	2,57	7,09	9,28		3,12	6,92	7,60
80°	3,54	6,84	7,30	90°	4,18	6,58	7,27
	3,43	6,79	7,28		4,23	6,71	7,29
	3,19	6,58	7,31		4,05	6,70	7,30
	3,58	6,83	7,14		4,30	6,60	7,31
	3,20	6,50	7,10		4,35	6,55	7,19
	3,38	6,49	7,29		4,22	6,68	7,28
	3,53	6,28	7,08		4,17	6,48	7,16
	3,60	6,75	7,39		4,03	6,40	7,17
	3,25	6,56	7,31		4,21	6,53	7,27
	3,47	6,37	7,19		4,19	6,56	7,30

Fortsetzung Tabelle XXXIV:

Temp.	I_5	I_{10}^{I}	I_{10}^{II}	Temp.	I_5	I_{10}^{I}	I_{10}^{II}
100°	4,48	5,76	6,08	110°	6,31	7,00	7,35
	4,63	5,24	6,08		6,32	6,85	7,42
	4,60	5,82	6,10		6,14	6,78	7,53
	4,40	5,64	5,90		6,35	6,77	7,59
	4,27	5,88	5,98		6,21	6,82	7,62
	4,32	6,07	6,10		5,61	6,90	7,37
	4,45	6,00	6,43		5,90	6,94	7,06
	4,45	6,09	6,13		5,78	6,65	7,49
	6,78	7,79	7,21		5,93	6,53	7,33
	6,87	7,72	7,01		6,40	7,00	7,20
120°	6,41	6,03	6,60	130°	6,62	6,59	7,30
	6,57	5,88	6,65		6,88	6,75	7,18
	6,45	6,31	6,76		6,48	6,85	7,21
	6,34	6,16	6,75		6,91	6,65	7,49
	6,65	6,21	6,61		6,70	6,91	7,27
	6,69	6,13	6,61		6,51	6,81	7,34
	6,81	6,29	6,60		6,72	6,51	7,43
	6,74	6,01	6,50		6,41	6,60	7,68
	6,65	6,35	6,36		6,60	7,02	6,99
	7,00	6,35	6,61		6,53	6,72	7,55
140°	6,67	5,07	4,76	140°	6,68	5,21	4,72
	6,76	5,20	4,70		6,69	4,81	4,51
	6,71	5,00	4,78		6,71	5,02	4,87
	6,62	5,12	4,86		6,58	5,11	4,81
	6,70	5,23	4,96		6,78	5,19	4,87

8.2.b) Kinetische Untersuchungen

Tabelle XXXV: Intensitäten der Methylprotonen-Signale bei der Gleichgewichtseinstellung für die Dimerisierung des 2,2 Dimethyl 1.3. 2. benzodioxasilols im Temperaturintervall von 38,5-77° C

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
38,5°	3,0	1,82	15,68	0,225	4,449
	4,0	1,97	15,20	0,221	4,504
	5,0	1,85	15,20	0,221	4,504
	6,0	2,05	14,90	0,220	4,468
	7,0	1,93	15,25	0,223	4,490
	8,0	1,90	14,95	0,223	4,490
	9,0	1,90	14,95	0,223	4,490
	10,0	2,35	14,90	0,217	4,615
	11,0	2,10	14,75	0,220	
	12,0	2,30	14,65	0,217	
	13,0	2,30	15,10	0,218	
	14,0	2,40	15,20	0,217	
	15,0	2,50	14,75	0,215	
	16,0	2,40	14,50	0,214	
	17,0	2,70	14,90	0,212	
	18,0	2,51	14,60	0,214	
	19,0	2,75	14,50	0,211	
	20,0	2,78	14,60	0,211	
	21,0	2,95	14,90	0,210	
	22,0	2,95	14,30	0,209	
	23,0	2,80	14,20	0,210	

Fortsetzung Tabelle XXXV:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5
38,5	24,0	3,00	14,50	0,207
	25,0	3,20	14,50	0,206
	26,0	3,25	14,20	0,205
	27,0	3,35	14,20	0,203
	30,0	3,45	14,25	0,202
	39,0	4,10	14,00	0,194
	42,0	4,05	13,20	0,192
	45,0	3,95	13,75	0,195
	48,0	4,10	14,20	0,195
	51,0	4,50	13,50	0,188
	58,0	4,70	13,00	0,184
	60,0	4,75	12,50	0,182
	66,0	5,20	12,90	0,179
	69,0	5,15	12,30	0,177
	72,0	5,35	11,85	0,173
	75,0	5,40	11,80	0,172
	78,0	5,45	11,90	0,172
	81,0	5,70	11,65	0,169
	84,0	6,20	11,75	0,164
	87,0	6,00	11,80	0,166
	90,0	6,00	11,80	0,166
	96,0	6,10	11,15	0,162
	100,0	6,40	11,25	0,160
	110,0	6,60	11,20	0,158
	120,0	6,75	10,70	0,154

Fortsetzung Tabelle XXXV:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
42,0°	2,0	1,80	14,52	0,223	4,480
	4,0	2,30	13,64	0,218	4,580
	6,0	2,22	14,42	0,217	4,600
	8,0	2,30	13,42	0,214	4,670
	10,0	2,71	13,87	0,210	4,765
	12,0	2,73	13,20	0,208	4,811
	14,0	2,92	13,83	0,207	4,829
46,0°	2,0	2,25	17,92	0,223	4,487
	4,0	2,54	16,38	0,217	4,604
	5,0	2,10	13,28	0,217	4,604
	8,0	2,84	13,80	0,206	4,852
	10,0	3,02	13,59	0,205	4,878
	12,0	3,13	13,51	0,204	4,910
	14,0	3,03	12,80	0,203	4,930
50,0°	2,0	1,65	16,22	0,228	4,392
	4,0	2,16	16,19	0,221	4,529
	6,0	2,23	15,20	0,219	4,571
	8,0	2,48	16,60	0,218	4,582
	10,0	2,66	15,49	0,214	4,671
	12,0	2,80	14,85	0,211	4,738
	14,0	3,17	15,60	0,209	4,796
56,0°	1,0	1,44	13,42	0,227	4,414
	2,0	1,68	13,60	0,222	4,499
	3,0	2,23	12,44	0,213	4,701

Fortsetzung Tabelle XXXV:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
56,0°	4,0	2,30	13,40	0,214	4,671
	5,0	2,65	13,15	0,209	4,789
	6,0	2,68	12,54	0,207	4,838
	7,0	2,94	12,93	0,205	4,891
	8,0	3,03	12,53	0,202	4,951
	9,0	3,15	11,86	0,198	4,999
	10,0	3,37	12,05	0,196	5,101
59,5°	1,0	1,50	13,00	0,225	4,446
	2,0	2,04	13,02	0,217	4,611
	3,0	2,36	13,33	0,213	4,693
	4,0	2,70	13,14	0,208	4,805
	5,0	2,89	12,33	0,203	4,921
	6,0	3,13	12,55	0,201	4,980
	7,0	3,22	12,50	0,203	4,921
	8,0	3,24	12,15	0,198	5,049
	9,0	3,46	12,27	0,192	5,210
	10,0	3,80	13,80	0,197	5,084
	12,0	3,86	11,11	0,186	5,372
	14,0	4,15	10,89	0,182	5,505
	15,0	4,56	10,81	0,177	5,667
	17,0	4,72	10,73	0,174	5,741
	18,0	4,91	10,28	0,170	5,891
	19,0	4,76	10,05	0,170	5,891
	20,0	4,90	9,62	0,166	6,017
65°	2,0	1,18	7,79	0,218	4,589
	2,5	1,23	7,83	0,217	4,613
	3,0	1,35	7,14	0,211	4,739

Fortsetzung Tabelle XXXV:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
65°	3,5	2,94	14,75	0,209	4,781
	4,0	3,28	14,15	0,204	4,910
	4,5	3,40	14,11	0,202	4,974
	5,0	3,66	14,21	0,199	5,019
	5,5	3,96	13,45	0,194	5,169
	6,0	4,10	13,62	0,193	5,187
	6,5	4,21	13,58	0,192	5,222
	7,0	4,33	13,03	0,188	5,311
	7,5	4,50	13,00	0,186	5,366
	8,0	4,66	12,51	0,183	5,472
	8,5	4,62	12,64	0,184	5,442
72,0°	1,0	2,13	15,05	0,220	4,551
	1,5	2,24	15,17	0,219	4,575
	2,0	2,60	14,91	0,214	4,682
	2,5	3,12	14,82	0,204	4,825
	3,0	3,49	14,66	0,203	4,936
	3,5	4,10	14,15	0,194	5,144
	4,0	4,00	14,00	0,195	5,126
	4,5	2,05	6,90	0,193	5,171
	5,0	4,23	13,45	0,191	5,240
	5,5	4,43	13,40	0,189	5,304
77,0°	0,5	1,69	14,14	0,224	4,463
	1,0	2,18	14,74	0,219	4,576
	1,5	2,63	15,01	0,214	4,685
	2,0	3,13	15,35	0,208	4,800
	2,5	3,52	14,70	0,202	4,941

Tabelle XXXVI: Intensitäten der Methylprotonen-Signale bei der Gleichgewichtseinstellung für die Zerfallsreaktion des Dimeren 2,2 Dimethyl 1.3.2. benzodioxasilol im Temperaturintervall von 46-77° C

Temp.	Min.	I_5	I_{10}	c_{10}	$\ln c_{10}$
46°	1,0	1,62	11,38	0,444	-0,811
	5,0	1,79	11,24	0,438	-0,826
	6,0	1,74	11,52	0,441	-0,819
	10,0	1,94	11,75	0,436	-0,831
	11,0	1,88	11,72	0,437	-0,827
	16,0	2,00	12,13	0,436	-0,831
	20,0	2,01	12,01	0,435	-0,833
	21,0	1,90	11,08	0,433	-0,837
50°	2,0	1,40	16,10	0,467	-0,762
	3,0	1,50	15,99	0,465	-0,766
	4,0	1,57	16,23	0,463	-0,771
	8,0	1,60	15,91	0,461	-0,774
	10,0	1,72	15,76	0,458	-0,782
	14,0	2,00	15,98	0,451	-0,796
	18,0	2,11	15,88	0,448	-0,803
	20,0	2,24	15,85	0,445	-0,810
	25,0	2,30	15,51	0,442	-0,817
	30,0	2,55	15,25	0,435	-0,833
56°	1,5	1,33	15,23	0,467	-0,762
	2,0	1,45	15,72	0,467	-0,762
	2,5	1,46	15,31	0,463	-0,769
	3,0	1,61	15,48	0,460	-0,777
	3,5	1,51	15,46	0,462	-0,771

Fortsetzung Tabelle XXXVI:

Temp.	Min.	I_5	I_{10}	c_{10}	$\ln c_{10}$
56°	4,0	1,58	15,19	0,460	-0,777
	4,5	1,62	15,29	0,459	-0,779
	5,0	1,68	15,41	0,458	-0,782
	5,5	1,75	15,38	0,456	-0,786
	6,0	1,73	15,12	0,455	-0,787
	6,5	1,83	15,05	0,453	-0,793
	7,0	1,90	15,19	0,451	-0,796
	10,0	2,15	14,95	0,444	-0,813
	12,0	2,18	14,59	0,442	-0,818
	15,0	2,41	14,88	0,437	-0,828
	17,0	2,47	14,80	0,435	-0,833
	20,0	2,63	14,50	0,430	-0,845
59,5°	0,5	1,24	12,38	0,461	-0,774
	1,0	1,67	15,04	0,457	-0,784
	1,5	1,80	15,00	0,453	-0,792
	2,0	1,73	14,74	0,454	-0,789
	2,5	1,80	15,18	0,454	-0,790
	3,0	1,92	15,11	0,450	-0,798
	3,5	1,83	14,88	0,452	-0,794
	4,0	1,88	15,00	0,451	-0,796
	4,5	2,03	15,34	0,448	-0,803
	5,5	2,12	14,65	0,443	-0,813
	6,5	2,24	15,19	0,442	-0,816
	10,0	2,53	14,49	0,432	-0,839
	12,0	2,65	14,73	0,430	-0,844
	13,0	2,72	14,64	0,428	-0,849

Fortsetzung Tabelle XXXVI:

Temp.	Min.	I_5	I_{10}	c_{10}	$\ln c_{10}$
72°	0,5	1,69	12,00	0,445	-0,810
	1,0	1,72	11,25	0,440	-0,821
	2,0	2,52	14,71	0,433	-0,836
	3,0	2,75	13,75	0,423	-0,861
	4,0	3,32	14,25	0,412	-0,888
	5,0	3,25	13,62	0,410	-0,892
	6,0	3,68	13,71	0,400	-0,916
	7,0	4,52	12,34	0,371	-0,990
	14,0	4,18	11,82	0,375	-0,978
	14,5	4,18	11,82	0,374	-0,978
	15,0	4,12	11,21	0,371	-0,991
77°	0,5	1,39	11,22	0,452	-0,795
	1,0	1,72	10,98	0,439	-0,824
	1,5	2,01	10,92	0,429	-0,847
	2,0	2,19	10,80	0,422	-0,863
	3,0	2,59	10,40	0,406	-0,901
	3,5	2,70	10,23	0,402	-0,912
	4,0	2,89	10,14	0,395	-0,929
	4,5	3,01	9,97	0,390	-0,942
	5,0	3,15	9,86	0,385	-0,955
	6,0	3,46	9,49	0,372	-0,989
	7,0	3,56	9,19	0,366	-0,999
	8,0	3,67	9,38	0,365	-1,008

Tabelle XXXVII: Intensitäten der Methylprotonen-Signale bei der Gleichgewichtseinstellung für die Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Chlor substituierten Verbindung im Temperaturintervall von 71,5-106,5° C

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
71,5°	1,0	6,50	11,00	0,401	2,495
	2,0	6,12	10,59	0,404	2,487
	3,0	6,55	10,72	0,396	2,523
	4,0	6,64	10,46	0,390	2,561
	5,0	7,10	10,23	0,378	2,646
	6,0	6,80	9,70	0,377	2,650
	8,0	7,27	9,93	0,370	2,706
	9,0	7,29	9,55	0,364	2,750
	10,0	7,78	9,27	0,352	2,842
	11,0	7,90	9,30	0,347	
	12,0	8,00	9,08	0,342	
	13,0	7,95	8,93	0,340	
	15,0	8,29	8,52	0,327	
	20,0	9,11	8,07	0,308	
	21,0	8,92	8,11	0,307	
	22,0	9,35	8,30	0,302	
	23,0	9,34	7,88	0,297	
	24,0	9,55	7,75	0,294	
	25,0	9,51	7,78	0,294	
	30,0	9,80	7,44	0,281	
	40,0	9,87	6,99	0,269	
	50,0	10,63	6,68	0,249	
	70,0	11,27	6,33	0,234	
	80,0	11,21	5,91	0,228	
	90,0	11,51	6,08	0,224	

Fortsetzung Tabelle XXXVII:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
75,7°	0,5	6,01	12,50	0,421	2,373
	1,0	6,40	12,40	0,412	2,430
	1,5	6,66	12,60	0,408	2,450
	2,0	6,81	12,60	0,405	2,469
	2,5	6,88	12,68	0,404	2,472
	3,0	7,38	12,60	0,394	2,541
	3,5	7,35	12,73	0,396	2,532
	4,0	7,79	12,50	0,384	2,601
	4,5	7,58	11,93	0,380	2,652
81,5	0,5	6,82	13,28	0,412	2,425
	1,0	6,68	13,02	0,412	2,425
	1,5	6,82	13,19	0,411	2,431
	2,0	6,88	12,69	0,405	2,472
	2,5	7,21	12,72	0,398	2,573
	3,0	7,52	12,42	0,389	2,573
	3,5	7,71	12,23	0,383	2,613
	4,0	7,48	13,20	0,398	2,511
	4,5	7,81	11,65	0,374	2,677
	5,0	8,14	11,91	0,371	2,698
87°	0,5	6,37	12,59	0,414	2,413
	1,0	6,62	11,90	0,401	2,494
	1,5	6,56	11,77	0,401	2,494
	2,0	6,98	11,74	0,391	2,556
	3,0	7,36	11,57	0,381	2,625
	3,5	7,84	11,30	0,368	2,714
	4,0	7,92	11,55	0,370	2,701
	4,5	8,24	10,63	0,352	2,845
	5,0	8,31	10,88	0,354	2,826

Fortsetzung Tabelle XXXVII:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
91,5°	0,5	6,90	12,85	0,406	2,463
	1,0	6,66	12,21	0,404	2,476
	1,5	6,91	11,11	0,386	2,594
	2,0	7,11	10,95	0,378	2,643
	2,5	7,01	10,62	0,376	2,660
	3,0	7,76	10,81	0,363	2,753
	3,5	7,87	10,64	0,359	2,788
	4,0	7,98	10,48	0,354	2,822
	4,5	8,14	10,39	0,349	2,869
	5,0	8,00	10,03	0,347	2,881
96,5°	0,5	6,34	13,18	0,421	2,374
	1,5	6,61	11,85	0,401	2,496
	2,0	7,83	11,95	0,387	2,581
	2,5	7,49	11,27	0,375	2,667
	3,0	7,73	10,94	0,366	2,735
	3,5	7,99	10,49	0,354	2,823
102°	0,5	7,08	12,05	0,393	2,544
	1,0	7,40	11,41	0,379	2,642
	2,0	7,90	11,16	0,365	2,737
	2,5	8,23	11,08	0,358	2,793
	3,5	8,60	10,51	0,343	2,914
106,5°	0,5	6,53	11,58	0,399	2,505
	1,0	7,10	11,37	0,384	2,603
	1,5	7,24	10,96	0,376	2,661

Tabelle XXXVIII: Intensitäten der Methylprotonen-Signale bei der Gleichgewichtseinstellung für die Dimerisierung der in 4,5-Stellung am Benzolring durch Brom substituierten Verbindung im Temperaturintervall von 64,5-101,5° C

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
64,5°	1,5	1,75	12,54	0,195	5,133
	3,0	1,84	12,41	0,193	5,172
	4,5	2,00	12,92	0,192	5,202
	7,0	2,05	12,68	0,191	5,233
	8,5	2,15	12,74	0,190	5,265
	10,5	2,13	10,30	0,184	5,436
	14,0	2,49	11,71	0,183	5,462
	15,0	2,68	11,90	0,181	5,519
	20,0	2,82	12,18	0,180	
	24,0	3,21	11,52	0,174	
	32,0	3,39	10,21	0,167	
	34,0	3,53	10,82	0,164	
	39,0	3,65	10,29	0,161	
	50,0	4,12	9,81	0,154	
	57,0	5,59	11,85	0,151	
	64,0	6,17	12,61	0,149	
	82,0	6,65	11,42	0,140	
	95,0	7,10	11,11	0,135	
	100,0	7,60	10,80	0,130	
	110,0	7,24	10,82	0,128	
	120,0	7,78	10,68	0,127	
	140,0	7,87	10,28	0,119	
	150,0	8,38	9,67	0,123	

Fortsetzung Tabelle XXXVIII:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
70°	4,5	1,47	8,55	0,108	4,803
	5,0	2,08	11,40	0,206	4,846
	7,0	2,36	11,22	0,202	4,960
	8,0	2,75	11,89	0,198	5,046
	10,0	2,60	10,97	0,197	5,070
	12,0	2,55	10,10	0,195	5,133
75°	0,5	0,77	6,71	0,199	5,020
	1,0	1,53	11,00	0,195	5,131
	1,5	1,41	10,82	0,196	5,102
	2,0	1,60	10,87	0,194	5,168
	2,5	1,62	10,82	0,193	5,179
	3,0	1,93	10,62	0,188	5,322
	4,5	1,92	11,08	0,189	5,291
	5,0	1,94	11,10	0,189	5,291
	5,5	2,11	10,51	0,185	5,408
	6,0	2,05	11,06	0,184	5,438
	6,5	2,07	9,99	0,183	5,465
81,5°	0,5	1,42	10,49	0,196	5,115
	1,0	1,51	10,50	0,194	5,152
	1,5	1,66	11,17	0,193	5,173
	2,5	1,82	10,35	0,188	5,319
	3,5	1,96	9,94	0,185	5,395
	5,5	2,22	10,30	0,183	5,477
	6,5	2,35	10,00	0,180	5,562
	7,0	2,55	10,50	0,179	5,540
	8,0	2,61	10,73	0,179	5,540

Fortsetzung Tabelle XXXVIII:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
86,5°	1,5	1,93	12,53	0,192	5,198
	2,0	2,08	11,82	0,189	5,297
	2,5	2,09	11,90	0,189	5,297
	3,0	2,29	11,86	0,186	5,375
	3,5	2,20	11,19	0,185	5,391
	4,0	2,40	11,27	0,183	5,465
	5,0	2,57	10,51	0,178	5,605
	6,0	2,80	10,62	0,176	5,692
	7,0	3,08	11,36	0,175	5,724
	8,0	3,07	10,37	0,171	5,838
92°	0,5	1,83	10,82	0,190	5,266
	1,0	1,90	10,66	0,188	5,308
	1,5	2,12	10,62	0,185	5,403
	2,0	2,38	11,60	0,184	5,429
	2,5	2,31	10,72	0,183	5,477
	3,0	2,39	10,32	0,180	5,546
	3,5	2,61	10,01	0,176	5,679
	4,0	2,67	10,31	0,176	5,672
	4,5	3,07	10,70	0,173	5,780
	5,5	3,16	10,21	0,170	5,900
	6,5	3,35	10,15	0,167	5,992
	7,0	3,49	10,60	0,168	5,980
96,5°	1,5	3,28	15,02	0,182	5,489
	2,0	3,21	14,21	0,181	5,522
	2,5	3,78	14,29	0,176	5,695
	3,0	3,64	13,64	0,175	5,708

Fortsetzung Tabelle XXXVIII:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
96,5°	3,5	3,53	13,51	0,176	5,683
	4,0	4,25	13,90	0,170	5,882
	4,5	4,81	13,43	0,164	6,116
	5,0	4,68	13,15	0,164	6,116
101,5°	0,5	2,70	14,04	0,186	5,371
	1,0	3,00	14,16	0,183	5,459
	1,5	3,22	13,96	0,180	5,543
	2,0	3,35	13,76	0,179	5,602
	2,5	3,77	14,21	0,176	5,699
	3,0	4,39	13,48	0,168	5,970

Tabelle XXXIX: Intensitäten der Methylprotonen-Signale bei der Gleichgewichtseinstellung für die Dimerisierung der am Benzolring perfluorierten Verbindung im Temperaturintervall von 79-115° C

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
79°	1,0	4,78	11,30	0,152	6,58
	2,0	5,04	10,75	0,147	6,80
	3,0	5,05	10,93	0,148	6,76
	4,0	5,52	11,21	0,145	6,90
	5,0	5,19	11,12	0,147	6,80
	6,0	5,33	11,11	0,145	6,90
	7,0	5,12	10,90	0,147	6,80
	8,0	5,46	10,45	0,142	7,04
	9,0	5,83	10,89	0,141	7,09
	10,0	5,92	10,35	0,137	7,30
	11,0	5,72	10,30	0,139	7,19
	12,0	5,85	10,55	0,139	7,19
	13,0	5,45	10,16	0,140	7,14
	14,0	5,97	10,40	0,137	7,30
	15,0	6,11	10,78	0,137	7,30
85°	1,0	6,00	10,99	0,140	7,14
	2,0	6,18	11,00	0,138	7,25
	3,0	6,35	11,60	0,140	7,14
	4,0	6,40	10,94	0,136	7,35
	5,0	6,12	10,40	0,135	7,41
	6,0	6,36	10,89	0,136	7,35
	7,0	6,45	9,71	0,130	7,69
	8,0	7,04	11,53	0,134	7,46
	9,0	6,96	11,10	0,133	7,52

Fortsetzung Tabelle XXXIX:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
85°	10,0	6,99	10,96	0,132	7,58
	11,0	6,73	10,81	0,133	7,52
	12,0	6,71	9,90	0,129	7,75
	13,0	6,72	10,00	0,129	7,75
	14,0	7,20	10,74	0,129	7,75
	15,0	7,20	10,67	0,128	7,81
93°	2,0	5,17	11,15	0,148	6,76
	3,0	5,04	10,63	0,147	6,80
	5,0	5,09	10,90	0,147	6,80
	6,0	5,40	10,95	0,145	6,90
	7,0	5,55	10,75	0,143	6,99
	8,0	5,65	10,03	0,138	7,25
	9,0	5,61	9,99	0,138	7,25
	10,0	5,97	9,70	0,134	7,46
	11,0	5,88	10,18	0,137	7,30
	12,0	5,85	9,75	0,135	7,41
	13,0	6,05	9,63	0,133	7,52
	14,0	6,06	9,33	0,131	7,63
	15,0	6,21	9,00	0,129	7,75
96°	3,5	5,18	10,87	0,146	6,85
	4,0	5,26	10,45	0,144	6,94
	4,5	5,46	10,61	0,143	6,99
	5,0	5,01	10,15	0,145	6,90
	6,0	5,28	10,14	0,142	7,04
	6,5	5,67	10,85	0,142	7,04
	7,0	5,32	10,16	0,142	7,04
	8,0	5,61	10,13	0,139	7,19
	9,0	6,00	10,70	0,138	7,25
	10,0	6,17	10,08	0,134	7,46

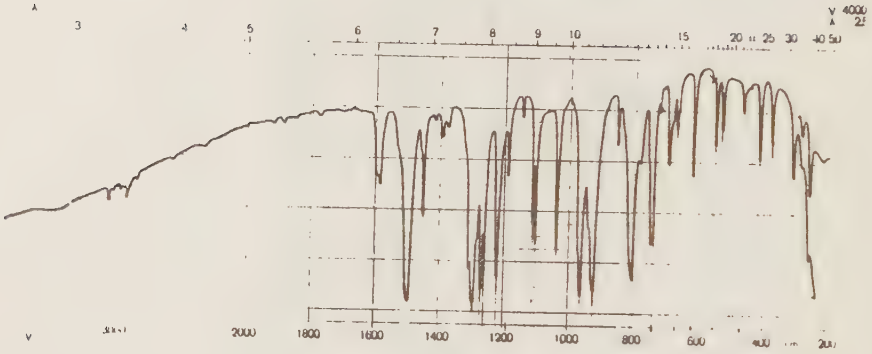
Fortsetzung Tabelle XXXIX:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
100°	1,5	4,30	11,72	0,158	6,33
	2,0	4,29	11,46	0,157	6,37
	2,5	4,75	11,48	0,153	6,54
	3,0	4,49	10,87	0,153	6,54
	3,5	4,41	10,45	0,152	6,58
	4,0	4,66	10,52	0,150	6,67
	4,5	4,63	10,85	0,151	6,62
	5,0	4,75	10,54	0,149	6,71
	5,5	4,87	10,25	0,146	6,85
	6,0	5,40	10,60	0,143	6,99
	6,5	5,61	10,35	0,140	7,14
	7,0	5,70	10,45	0,140	7,14
105°	0,5	5,00	10,07	0,144	6,94
	1,0	5,35	10,12	0,141	7,09
	1,5	5,57	10,32	0,140	7,14
	2,0	5,65	10,19	0,139	7,19
	2,5	5,81	10,07	0,137	7,30
	3,0	6,02	10,21	0,135	7,41
110°	0,5	6,35	13,02	0,145	6,90
	1,0	6,33	12,30	0,143	6,99
	1,5	6,39	12,10	0,141	7,09
	2,0	6,40	11,96	0,140	7,14
	2,5	6,81	11,70	0,137	7,30
	3,5	6,75	11,34	0,136	7,35
	4,0	7,20	11,82	0,134	7,46
	4,5	7,37	11,70	0,132	7,58

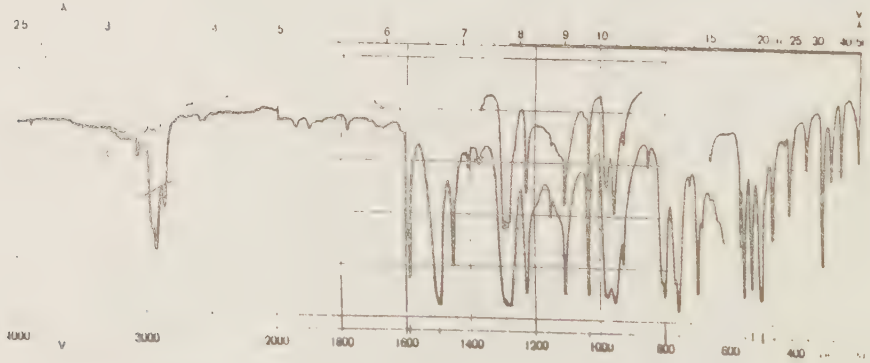
Fortsetzung Tabelle XXXIX:

Temp.	Min.	I_{10}	I_5	c_5	$1/c_5$
115°	0,5	5,97	12,20	0,145	6,90
	1,0	6,20	12,34	0,144	6,94
	1,5	5,74	11,66	0,145	6,90
	2,0	6,18	11,68	0,141	7,09
	2,5	6,70	11,56	0,137	7,30
	3,0	6,88	11,26	0,134	7,46
	3,5	7,04	11,30	0,133	7,52
	4,0	7,40	10,81	0,128	7,81
	4,5	7,65	10,34	0,125	8,00

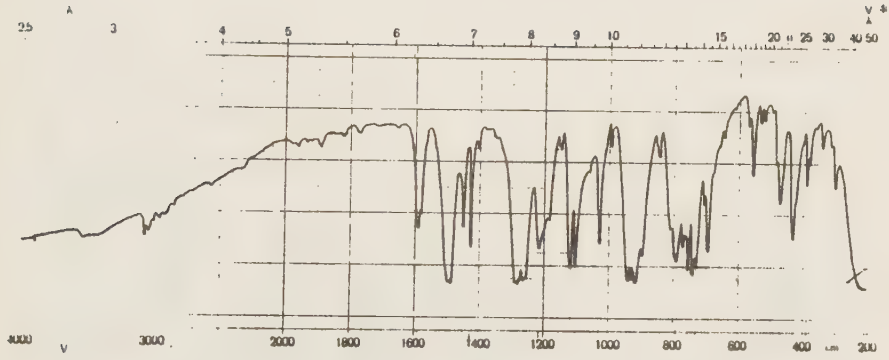
9. IR- und NMR-Spektren



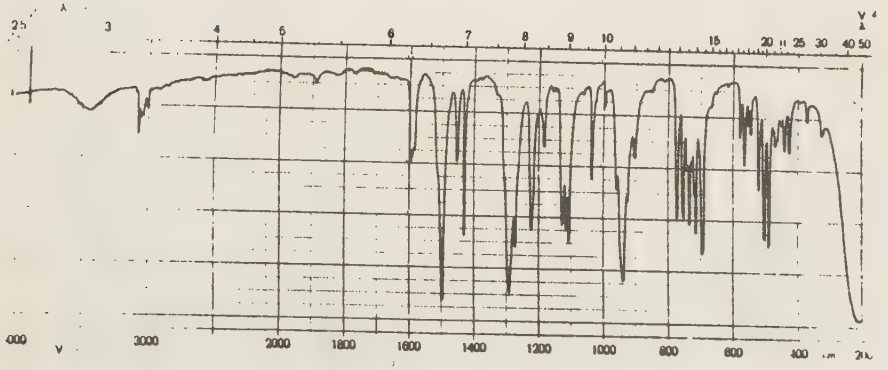
IR-Spektrum von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol



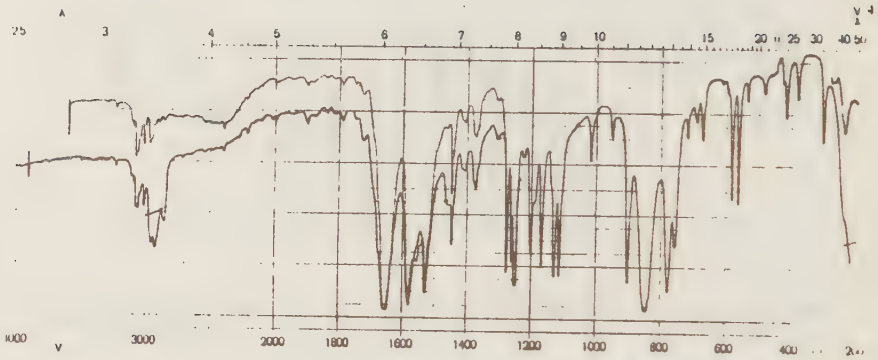
IR-Spektrum von 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol



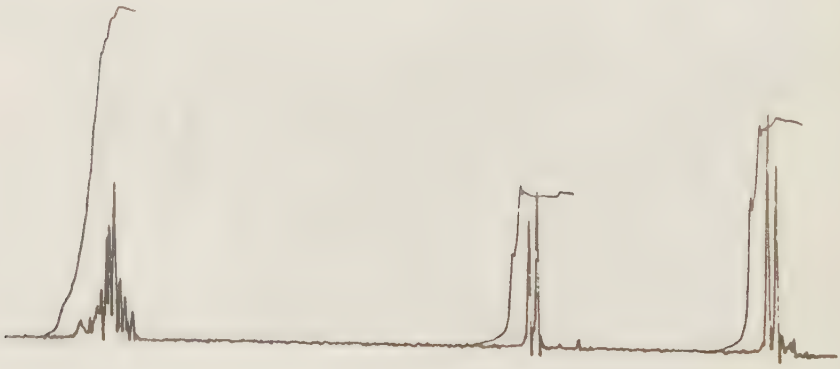
IR-Spektrum von 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol



IR-Spektrum von 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxasilol



IR-Spektrum von 2,2,2 Trimethyl 1.3.2. pyridinodioxasilol



NMR-Spektrum von 2 Chlormethyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol ohne TMS

NMR-Spektrum von 2 Chlor 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol
mit TMS als internem Standard

NMR-Spektrum von 2 Phenyl 2 methyl 1.3.2. benzodioxasilol
mit TMS als internem Standard

NMR-Spektrum von 2,2 Diphenyl 1.3.2. benzodioxasilol mit TMS als internem Standard

NMR-Spektrum von 2,2,2 Trimethyl 1.3.2. pyridinodioxasilol mit TMS als internem Standard in Aceton

NMR-Spektrum von 2,2,2 Trimethyl 1.3.2. pyridinodioxa-silol ohne Standard in Benzol

10. Literaturverzeichnis

1) W. Dilthey, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 36, 923 (1903)

2) S. K. Dhar, V. Doron, S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 80, 753 (1958)

3) A. Rosenheim, O. Sorge, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 53, 932 (1920)

4) J.J. Flynn, F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5756 (1969)

5) Volnov, Dolgov, J. chem. USSR, 10 556 (1940)

6) R. Schwarz, W. Kuchen, Z. anorg. allgem. Chem. 266, 185 (1951)

7) H. R. Allcock, A. Nugent, L. A Schmeltz, Synth. Inorg. Metallorg. Chem. 2, 97 (1972)

8) H. Meyer, G. Nagorsen, A. Weiss, Z. Naturforsch. 30b, 488 (1975)

9) K. Andrianov, A. Varlamov, L.M. Kananashvili, N. P. Gashnikova, Bull. Acad. Scien. USSR, 622 (1968)

10) Jacovic, Z. anorg. allgem. Chem. 288, 324 (1956)

11) A. Weiss, G. Reiff, A. Weiss, Z. anorg. allgem. Chem. 311, 151 (1961)

12) K.F. Diel, Dissertation, Heidelberg, (1966)

13) A. Perathoner, C. Vitale, Gazz. chim. ital. 28,I, 222 (1898)

14) G. Sloof, Rec. trav. chim., 54, 995 (1935)

15) J. Burdon, J. Org. Chem. 49, 2580 (1971)

16) H. Mauser, " Formale Kinetik " Bertelsmannverlag (1974)

17) G.B. Skinner, " Introduction to Chemical Kinetiks " Academik Press New York and London (1974)

18) W. Noll,"Chemie und Technologie der Silicone" Verlag Chemie GMBH Weinheim/Bergstr. (1968)

19) F.K. Scholl, Dissertation, T.H. Stuttgart (1959)
20) W. Simmler, Makromolekulare Chemie 57, 12 (1962)
21) A.G. Brook, C.M. Warner, Tetrahedron Letters, 815 (1962)
22) E.D. Hughes, Quart. Rev., 5, 268 (1951)
23) G. Ganlingert, H. Scroosu, V. Hnizda, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1107 (1940)
24) E.M. Soshestvenskaya, J. Gen. Chem. USSR, 26, 247 (1956)
25) R. Schwarz, W. Kuchen, Z. anorg. Chemie 279, 84 (1955)
26) C.M. Silcox, J.J. Zuckermann, J. Organomet. Chem. 5, 483 (1966)
27) K.A. Andrianov, A.V. Varlamov, L.M. Khananashvili, Khim. Geterotsikl. Soedin., 1, 160 (1967)
28) H.J. Emeleus, J.J. Zuckermann, J. Organomet. Chem. 1, 328 (1964)
29) A.J. Neals, B.B. Millward, priv. communic. (1963) (siehe 28))
30) S.N. Borisov, M.G. Voronkov, B.N. Dolgov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., II 1416 (1957)
31) S.N. Borisov, M.G. Voronkov, B.N. Dolgov, Doc. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 114, 433 (1957)
32) H.A. Clark, Dow. Corning, DBP845198 (A. Prior 23. 2. 1949)
33) B.N. Dolgov, S.N. Borisov, M.G. Voronkov, J. Gen. Chem. USSR, 27, 2117 u. 2733 (1957)
34) A.R. Gilbert, G.D. Cooper, General Electric, A.P. 2657114 (22. 11. 1955)
35) J.L. Speier, D.E. Hook, R.E. Zimmermann, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6395 (1955)

36) G.H. Wagner, M.M. Burnham, Union Carbide, A.P. 2842580 (21. 6. 1949)

37) G.A. Russel, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5804 (1959)

38) H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4815 (1911)

39) A. Hardin, J. Chem. Soc., 40 (1951)

40) U. Wannagat, R. Schwarz, Z. anorg. allgem. Chem. 277, 23 (1954)

41) R.G. Aggarwall, M. Onyszuk, Can. J. Chem. 41, 876 (1963)

42) T.S. Piper, E.G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4318 (1954)

43) K. Issleib, H. Reinhold, Z. anorg. allgem. Chem. 314,113 (1962)

44) M.J. Frazer, W. Gerrard, R. Twaits, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 637 (1963)

45) L.R. Beattle, T. Gilson, M. Webster, P. McQuillan, J. Chem. Soc. 238 (;964)

46) E.L. Meutterties, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1082 (1960)

47) M.G. Voronkov, A.T. Platonova, L.A. Mansurova, J.G. Kuznetsov, G. Zelcans, V.M. Dyalov, U.S. 4.055,637 (Cl. 424-184; AG1K31), 25 Oct. 1977, Appl. 570,493, 22 Apr. 1975

48) M.G. Voronkov, V.M. Dyakov, U.S. 4,048,206 (Cl. 260- 448.8R; C07F/18), 13. Sep. 1977 Appl. 605,202, 15 Aug. 1975

49) M. G. Voronkov, G. Zelcans, Khim. Geterosikl. Soedin 4, 511 (1966), ref. C.A. 66, 85780g (1967)

50) N.S. Biradar, N.S. Hosemane, Indian. J. Chem. Sect.A 659 15A (7) (1977)

51) D.P. Graddon, B.A. Rana, J. Organomet. Chem. 140 (1) 21 (1977)
52) A. Weiss, D. Harvey, Angew. Chem. 76,818 (1964)
53) G. Schott, H. U. Kibbel, W. Hildebrand, Z. anorg. Chem. 371, 81 (1969)
54) A. Weiss, G. Reiff, G. Hofmann " Die Staublungen-erkrankungen " Bd.3, Verlag Dr. Steinkopf, Darmstadt, 1958
55) G. Schott, K. Golz, Z. anorg. allgem. Chem. 383, 314 (1971)
56) L.H. Sommer, W.H. Knoth, unpublished work; cf. W. Knoth, Ph.D. Thesis, The Pennsylvanian University, Jan. 1954
57) R. West, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3246 (1958)
58) L.H. Sommer, J. Rockett, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5130 (1951)
59) L.H. Sommer, J.R. Gold, G. Goldberg, N.S. Marans, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1509 (1949)
60) L.H. Sommer, " Stereochemistry, Mechanism and Silicon Verlag McGraw-Hill S. 12-15 (1965)
61) Joyce, Y. Corey, R. West., J. Amer. Chem. Soc., 85, 4034 (1963)
62) D.R. Harvey, A. Weiss, Angew. Chem. 77, 347 (1965)
63) E.L. Muetterties, C.M. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 87, 21 (1965)
64) E.L. Muetterties, C.M. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5132 (1964)
65) H. Bartels, H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 47, 13 (1964)
66) C.L.Frye, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3170 (1964)
67) J.N. Gardner, A.R. Katritzky, J. Chem. Soc. 4375 (9157)

68) Shaw, J. Amer. Chem. Soc., 71, 67 (1949)
69) H. Bürger, J. Organomet. Chem. Rev. 3A, 425 (1968)
70) J.J. Flynn, F.P. Boer, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6973 (1968)

Lebenslauf

12. 5. 1945	geboren in Hohenlimburg
Eltern:	Hans Joachim Klein, Anneliese Klein, geb. Kemper
Ausbildung:	
1950-1958	Volksschule in Hagen/Westf.
1958-1959	Handelsschule in Hagen
1959-1966	Aufbaugymnasium in Herdecke
Nov. 1966	Abitur
1966-1968	Studium für das Realschullehramt in Köln (Anglistik/Chemie)
1968-1970	Studium für das Realschullehramt in München
Okt. 1970	Bestehen der Fachlichen Prüfung
1970	Beginn des Chemiestudiums
1973	Diplom-Vorprüfung
Dez. 1974	Diplom-Hauptprüfung
Jan. 1975- Juni 1975	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am anorganisch-chemischen Institut
Juli 1975- Okt. 1978	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am anorganisch-chemischen Institut